



TITLE:

Si-ULSIデバイス用Cu配線の低抵抗
化と信頼性向上(Dissertation_全文
)

AUTHOR(S):

小濱, 和之

CITATION:

小濱, 和之. Si-ULSIデバイス用Cu配線の低抵抗化と信頼性向上. 京都大学, 2012, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2012-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k16798>

RIGHT:

Si-ULSI デバイス用 Cu 配線の低抵抗化と信頼性向上

小濱 和之

目次

第 1 章 序論	1
1.1 Si-ULSI デバイスの微細化	1
1.2 Cu 配線形成プロセス	3
1.3 Cu 配線の諸問題とその解決方策	5
1.4 本研究の目的および方針	12
参考文献	13
第 2 章 Ti 基拡散バリア層自己形成法の実証および微細構造の解析	17
2.1 緒言	17
2.2 実験方法	20
2.3 Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相の同定	24
2.4 Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物非晶質相の同定および定量	32
2.5 Ti 基拡散バリア層の微細構造とその決定因子	40
2.6 結言	43
参考文献	44
第 3 章 Ti 基拡散バリア層自己形成機構の解明	45
3.1 緒言	45
3.2 実験方法	46
3.3 RBS 法による Ti 基拡散バリア層自己形成反応の定量評価の妥当性検証	48
3.4 Ti 基拡散バリア層自己形成反応速度を規定するパラメータ(m, E, Z)の測定	54
3.5 Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構	58
3.6 結言	63
参考文献	64
第 4 章 Ti 基拡散バリア層のバリア性喪失機構の解明	65
4.1 緒言	65
4.2 実験方法	71
4.3 Ta/TaN バリアのバリア性喪失機構	75

4.4 Ti 基拡散バリア層のバリア性喪失機構	81
4.5 結言	89
参考文献	90
第5章 ポーラス Low-k 膜上での Ti 基拡散バリア層自己形成反応	91
5.1 緒言	91
5.2 実験方法	92
5.3 Ti 基拡散バリア層自己形成反応に及ぼすポアの影響	93
5.4 Ti 基拡散バリア層自己形成反応に及ぼすポアシールの影響	98
5.5 結言	105
参考文献	106
第6章 Cu 膜中の室温結晶粒成長と双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性と拡散バリア層の影響	107
6.1 緒言	107
6.2 実験方法	110
6.3 Cu 膜中の室温結晶粒成長に及ぼす Cu 膜配向性の影響	114
6.4 Cu 結晶粒成長に起因する双晶形成	120
6.5 Cu 膜配向性の決定に及ぼす拡散バリア層の影響	125
6.6 結言	129
参考文献	130
第7章 総括	133
補章 A –RBS 法について–	135
補章 B –XRD 法について–	143
補章 C –核生成速度の計算について–	149
発表論文一覧	153
謝辞	155

第1章 序論

1.1 Si-ULSI デバイスの微細化

スマートフォンやモバイルコンピュータなどの電子機器が広く普及するようになり、これらの電子機器に搭載されている Si 半導体を用いた大規模集積回路 (ultra large scale integrated circuit: ULSI) デバイスのさらなる高性能化・高信頼化が要求されている。図 1.1(a)に示すように、現在の Si-ULSI デバイスでは半導体 Si 基板上に金属酸化膜半導体構造 (metal oxide semiconductor: MOS) の電界効果トランジスタ (field effect transistor: FET) が形成されており、Si-ULSI デバイスの高性能化はトランジスタを微細化しその集積密度を向上させることによって実現される [1]。トランジスタを微細化すれば、スイッチング動作は高速で低消費電力になり、かつ集積密度向上によりチップの高性能化・小面積化・低コスト化が期待できる。これはスケーリング則と呼ばれ、半導体素子形成の指導原理となっている。

表 1.1 は国際半導体技術ロードマップ (International Technology Roadmap for Semiconductors: ITRS) 委員会が 2010 年 12 月にまとめた Micro Processing Unit (MPU) (Si-ULSI デバイスの一種) に関する技術的要求値 (上限値) を抜粋したものである [2]。これに従えば、今後開発が進むにつれトランジスタのゲート長は減少し、集積密度は向上する。それに伴い、トランジスタ同士を接続する Cu 配線の微細化も進行する。図 1.1(b)のように、Cu 配線は Si 基板上のトランジスタ同士を接続するため 3 次元的な多層構造になっている [3]。2011 年現在では最下層配線 (Metal 1) における最小配線間隔 (Metal 1 1/2 Pitch) が 32 nm の Si-ULSI デバイスがすでに広く出回っている。最小配線間隔は 2015 年には 21.14 nm、2019 年には 16.80 nm、2023 年には 7.51 nm まで微細化することが要求されており、Si-ULSI デバイス微細化のための技術開発が続けられている。

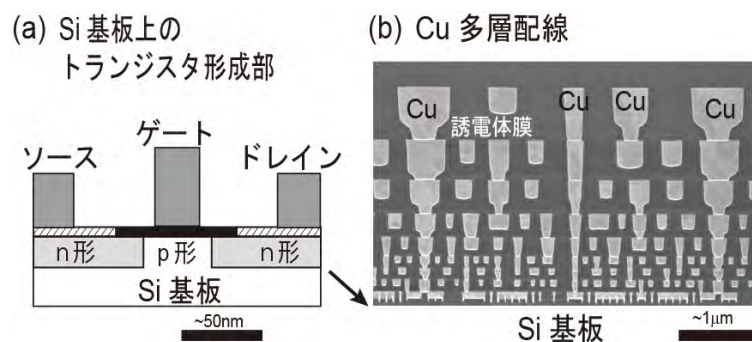


図 1.1 (a) Si 基板上の MOS-FET、(b) FET 同士を接続する Cu 多層配線 [3]。

表 1.1 MPU の配線に関する技術的要求値（上限値）（ITRS 2010 より抜粋） [2]。

Year of Production	2011	2015	2019	2023
MPU Physical Gate Length ^a (nm)	24.20	16.80	11.67	8.10
MPU/ASIC Metal 1 1/2 Pitch ^b (nm)	37.84	21.14	13.38	7.51
Total interconnect length ^c (m/cm ²)	2643	4709	7475	13318
Conductor effective resistivity ^d (μΩ-cm)	4.48	6.61	8.88	14.06
Barrier/cladding thickness ^e (nm)	2.9	1.9	1.2	0.8
Capacitance per unit length ^f (pF/cm)	1.8-1.9	1.6-1.8	1.4-1.6	1.2-1.4
Effective dielectric constant ^g	2.6-2.9	2.4-2.8	2.0-2.3	1.7-2.0
Interconnect RC delay ^h (ps)	3234	14474	43095	145509
J _{max} ⁱ (MA/cm ²)	1.72	3.06	4.53	6.91
^a ソース領域とドレイン領域の間の距離。トランジスタのサイズを表す。 ^b 最下層配線（Metal 1）の配線間隔。配線幅とほぼ同じ値を示す。「Pitch」は配線パターン の周期を表し、「1/2 Pitch」が配線間隔になる。 ^c 単位面積のチップ中の最下層配線および中間層配線 5 層分の合計の長さ。 ^d 界面での電子散乱や拡散バリア層による電気抵抗率上昇を考慮したときの最下層配 線の実効電気抵抗率。 ^e 最下層配線での拡散バリア層厚さ。 ^f 最下層配線の単位長さあたりの寄生容量。 ^g 配線間誘電体膜の比誘電率。 ^h 最下層配線の長さ 1 mm あたりの配線遅延。 ⁱ 中間層配線における最大電流密度。				

1.2 Cu 配線形成プロセス

1990年代半ば以前の Si-ULSI デバイスの配線材には主に Al が用いられていた[4]。Al は、①安価で高純度材料が入手できる、②ドライエッチングによる微細加工が容易である、③比較的卑な金属でありながら表面に化学的に安定な酸化膜が形成され腐食されにくい、④p、n 両伝導型の Si とオーミックコンタクトを形成しやすい、などの利点がある。しかし、Al に比べて Cu は電気抵抗率が低く、また融点が高く自己拡散の活性化エネルギーが大きいことため信頼性が向上すると見込まれていたことから、古くより Cu が配線材として実用化されることが望まれていた[5]。ところが Cu は配線間誘電体膜中への拡散が極めて速いため、誘電体膜の絶縁破壊を引き起こし、リーク電流を増大させるという問題がある[6, 7]。それに加えて Cu はドライエッチングが困難であるなどの問題もあり、当初は実用化が難しいと考えられていた[8]。

誘電体膜中への Cu の拡散を抑制するため拡散バリア層が開発された。さらに、電解めっき法による Cu の埋め込みおよび化学機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing: CMP) プロセスの確立などにより Cu をドライエッチングする必要がなくなり、1997 年には IBM、Motorola 各社から Cu 配線を用いた Si-ULSI デバイスの実用化が発表された[9]。それから現在に至るまで Si-ULSI 配線には Cu が用いられている。現在主流となっている Cu 配線形成プロセス (最小配線間隔 32 nm 程度) はデュアルダマシン法と呼ばれている[3]。このプロセスの概要を図 1.2 に示す。まず Si ウエハー上に MOS-FET を形成する。その上に化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) により配線間誘電体膜を成膜後、ドライエッチングにより誘電体膜に配線溝 (トレンチ) と接続孔 (ビア) を形成し、スパッタリング法によりトレンチとビアの側面と底面に拡散バリア層を成膜する。拡散バリア層には主に Ta と TaN を積層させた Ta/TaN バリアが用いられている。このほか、Ti と TiN を組み合わせた Ti/TiN バリア等もある。さらに CVD 法もしくはスパッタリング法によりシード層と呼ばれる薄い Cu 膜を形成して導電性を確保し、その上に電解めっき法により Cu を埋め込み、過剰にめっきされた Cu を CMP によって除去して配線を形成する。上記のプロセスを繰り返し行って多層の Cu 配線が完成する。この方法で形成したデュアルダマシン配線構造では、下層のトレンチと上層のビアの界面 (ビア底) には Ta/TaN バリアや Ti/TiN バリアが存在するが、Ta、TaN、Ti、TiN はいずれも金属 (電気抵抗率 $10^2 \sim 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ 程度) であり、上下の配線層は導通する。

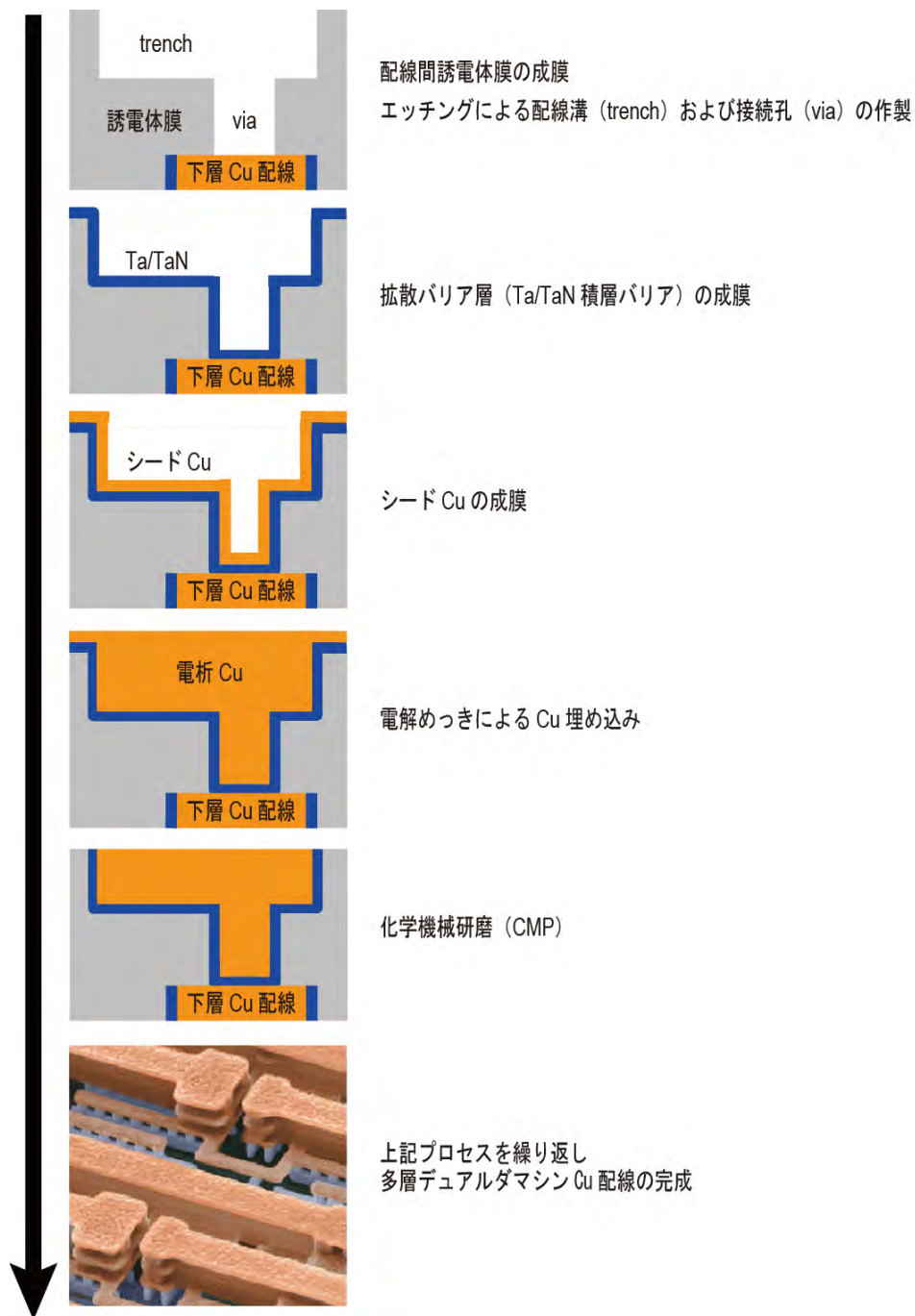


図 1.2 現在主流となっているデュアルダマシン Cu 配線形成プロセスの模式図[3]。

1.3 Cu 配線の諸問題とその解決方策

1.3.1 実効電気抵抗率

Cu は自由電子の平均自由行程 (39 nm) が比較的長いので、微細化により伝導電子の表面・界面散乱や粒界散乱が増大すると Cu 配線の電気抵抗率は大きく上昇する。また、微細化が進むと Cu 配線中の拡散バリア層の体積分率が大きくなり電気抵抗率の高い拡散バリア層 ($10^2 \sim 10^3 \mu\Omega\text{cm}$ 程度) が Cu 配線全体の実効電気抵抗率を押し上げる。電気抵抗率上昇を抑制するためには Cu 結晶粒を粗大化するという方法と拡散バリア層の厚さを薄くすることにより実効電気抵抗率の上昇を抑制する方法が考えられる。本項では Cu 配線の実効電気抵抗率の上昇に及ぼす Cu 結晶粒径および拡散バリア層の厚さの影響を議論する[10]。

薄膜の表面・界面による伝導電子の散乱を考慮した電気伝導に関する理論は Fuchs[11], Sondheimer[12, 13]によって定式化された (F-S 理論)。薄膜の膜厚が電子の平均自由行程に近づくにつれ、伝導電子の表面・界面散乱の影響が顕著になってくる。このモデルでは、金属膜の表面および基板との界面で電子が鏡面反射 (弾性散乱) される割合を p_s (鏡面反射係数: $0 \leq p_s \leq 1$) とすると、薄膜の電気伝導は

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{film}}} = 1 - \frac{3}{2k_f} (1 - p_s) \int_0^1 \frac{(u - u^3)[1 - \exp(-k_f/u)]}{1 - u \exp(-k_f/u)} du, \quad k_f = \frac{r_{\text{film}}}{\lambda_{\text{bulk}}} \quad (1.1)$$

で与えられる。 ρ_{bulk} は表面・界面の影響を考慮しないバルク金属の電気抵抗率、 ρ_{film} は表面・界面の電子散乱を取り入れた薄膜の電気抵抗率である。 r_{film} は膜厚、 λ_{bulk} は自由電子の平均自由行程であり、 $(1 - p_s)$ は表面・界面での非弾性散乱の割合を表している。また $k_f > 0.1$ のとき、式 1.1 は次の近似式をとり、Cu 配線材へも適用できる。

$$\frac{\rho_{\text{film}}}{\rho_{\text{bulk}}} = 1 + \frac{3}{8} (1 - p_s) \frac{\lambda_{\text{bulk}}}{r_{\text{film}}} \quad (1.2)$$

また、鏡面反射係数 p_s は電子のド・ブロイ波長と表面の凹凸比に依存する。金属のド・ブロイ波長は数 Å であるため、原子的尺度で平坦かつ清浄な表面・界面以外では $p_s \sim 0$ となる。これまでに、実験結果と式 1.2 の比較から多結晶薄膜の表面・界面においては $p_s = 0$ であるという報告[14, 15]が多数なされており、Cu 配線においても $p_s = 0$ を用いて微細配線での抵抗率を推測する。

薄膜中の結晶粒界による伝導電子の散乱を考慮した電気伝導に関する理論は Mayadas と Shatzkes[16]によって定式化された (M-S 理論)。バルクでは電子の平均自由行程に対して結晶粒径が大きいので、結晶粒界による影響は小さい。しかし、薄膜においてはバルクよりも結晶

粒径が小さくなり、電子の平均自由行程に近づいてくるために、粒界散乱の寄与が大きくなる。

M-S 理論では、基板に垂直な粒界をもつ柱状組織の薄膜が面内方向の平均粒径 D を持つと仮定し、粒界のポテンシャルを δ 関数で与え、粒界で電子が反射する確率を粒界反射係数 R_{gb} ($0 \leq R_{gb} \leq 1$) とすると、薄膜の電気抵抗率は

$$\frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{gb}}} = 1 - \frac{3}{2}k_{\text{gb}} + 3k_{\text{gb}}^2 - 3k_{\text{gb}}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{k_{\text{gb}}}\right), \quad k_{\text{gb}} = \frac{\lambda_{\text{bulk}}}{D} \left(\frac{R_{\text{gb}}}{1 - R_{\text{gb}}}\right) \quad (1.3)$$

で与えられる。 ρ_{gb} は粒界散乱の影響を取り入れた薄膜の電気抵抗率を表す。同一材料であっても微細組織によっては粒界構造が違ふことがあるため、粒界散乱係数 R_{gb} は薄膜の微細組織によって異なる値が計測される可能性がある。測定の困難性も一因として挙げられるが、同一材料においても実際に様々な R_{gb} 値が報告されている[10, 17, 18]。Cu 配線で報告されている粒界反射係数 R_{gb} 値は 0.3~0.5 であり、以下の議論では $R_{\text{gb}}=0.4$ を採用する。

結局、式 1.2 および式 1.3 を Cu 配線の電気抵抗率の計算に適用すると、表面・界面散乱および粒界散乱の影響を取り入れた電気抵抗率 ρ_{line} は次のように表せる。ただし、 h^* と w^* はそれぞれ Cu 配線の高さと幅である。

$$\begin{aligned} \rho_{\text{line}} &= \rho_{\text{film}} + \rho_{\text{gb}} \\ &= \rho_{\text{bulk}} \left\{ 1 + \frac{3(1-p_s)\lambda_{\text{bulk}}}{8} \left(\frac{1}{h^*} + \frac{1}{w^*} \right) + \left(1 - \frac{3}{2}k_{\text{gb}} + 3k_{\text{gb}}^2 - 3k_{\text{gb}}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{k_{\text{gb}}}\right) \right)^{-1} \right\} \quad (1.4) \end{aligned}$$

次に、拡散バリア層が Cu 配線の実効電気抵抗率に及ぼす影響を考える。そのためには配線溝の中に埋め込まれた Cu 配線の幅と高さの扱いに注意しなければならない。つまり、図 1.3(a) に示すように配線溝の幅と高さをそれぞれ w 、 h とすると、Cu 配線の周囲には Cu に比べて非常に高抵抗な拡散バリア層(厚さ d)が存在するため、実際の Cu 配線の幅は $w^* = w - 2d$ となり、配線高さは $h^* = h - d$ となる。よって式 1.4 は

$$\rho_{\text{line}} = \rho_{\text{bulk}} \left\{ 1 + \frac{3(1-p_s)\lambda_{\text{bulk}}}{8} \left(\frac{1}{h-d} + \frac{1}{w-2d} \right) + \left(1 - \frac{3}{2}k_{\text{gb}} + 3k_{\text{gb}}^2 - 3k_{\text{gb}}^3 \ln\left(1 + \frac{1}{k_{\text{gb}}}\right) \right)^{-1} \right\} \quad (1.5)$$

となる。さらに拡散バリア層の影響を含む Cu 配線の実効抵抗率 ρ_{line}^* は配線溝の断面積をもとに計算されるため、 ρ_{line}^* は ρ_{line} よりも $wh/w^*h^* = wh/(w-2d)(h-d)$ 倍だけ大きくなる。つまり、

$$\rho_{\text{line}}^* = \rho_{\text{line}} \frac{wh}{w^*h^*} = \rho_{\text{line}} \frac{wh}{(w-2d)(h-d)} \quad (1.6)$$

となる。

式1.6を用いてCu配線の実効電気抵抗率の上昇に及ぼす拡散バリア層の厚さの影響を議論する。配線溝の幅 $w = 21.14 \text{ nm}$ 、アスペクト比 1.9 ($h = 1.9w$)、平均自由行程 $\lambda_{\text{bulk}} = 39 \text{ nm}$ 、鏡面反射係数 $p_s = 0$ 、粒界散乱係数 $R_{\text{gb}} = 0.4$ 、Cu のバルク電気抵抗率 $\rho_{\text{bulk}} = 1.67 \mu\Omega\text{cm}$ を式 1.6 に代入し、配線長手方向の Cu 結晶粒径が配線幅の 1 倍、2 倍、10 倍の時 ($D = w^*$ 、 $2w^*$ 、 $10w^*$) とした場合、拡散バリア層厚さ d と Cu 配線実効電気抵抗率 ρ_{line}^* の関係を図 1.3(b) に示す。図 1.3(b) の中には配線幅 21.14 nm における ITRS の実効電気抵抗率の要求値 ($6.61 \mu\Omega\text{cm}$) を破線で示した (表 1.1)。 ρ_{line}^* が $6.61 \mu\Omega\text{cm}$ を下回るためには拡散バリア層を 1.5 nm 程度以下まで薄くし、 $D = 10w^*$ 程度以上まで結晶粒を粗大化しなければならないことがわかる。

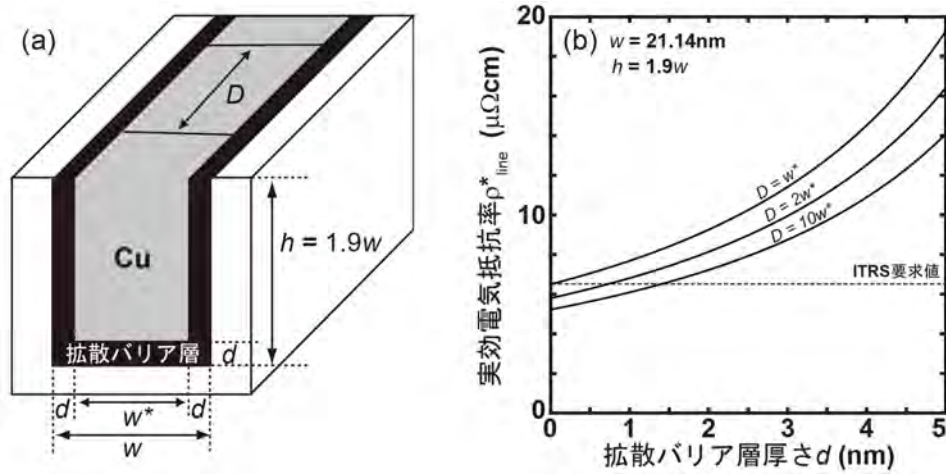


図 1.3 (a)Cu 配線の断面模式図。(b)Cu 配線 ($w = 21.14 \text{ nm}$) の実効電気抵抗率に及ぼす結晶粒径 D と拡散バリア層厚さ d の影響。破線は配線幅 21.14 nm のときの ITRS における実効電気抵抗率の要求値 ($6.61 \mu\Omega\text{cm}$)。

1.3.2 配線遅延

Cu 配線の微細化により実効電気抵抗率の上昇だけでなく、配線間容量の増大も顕著となる。配線間容量とは並行する 2 つの Cu 配線の間に寄生する電気容量のことであり、Cu 配線の配線間隔が減少すると配線間容量は増大する。配線間容量の増大に伴って Si-ULSI デバイス内部での配線遅延が増大しデバイスの性能劣化が問題となる[19, 20]。配線遅延とは Si-ULSI デバイス内部のある場所から出された電気信号が他の場所に届くまでに生じる信号の遅れのことである。図 1.4 に配線遅延の模式図と等価回路を示す。この等価回路の両端に電圧を印加しても電流値がすぐには立ち上がらず、回路に寄生したキャパシタを充電しながら徐々に電流が流れていく。回路の両端に電圧を印加したときの電流の立ち上がりは指数関数で記述され、その時定数が配線遅延 τ である。配線遅延 τ は配線の単位長さあたりの抵抗 R_0 、配線の単位長さあたりの配線間寄生容量 C_0 、そして総配線長さ L の 2 乗に比例し、 $\tau = R_0 C_0 L^2$ で表される。Si-ULSI デバイスのさらなる高性能化のためには配線遅延の増大をできるだけ抑制する必要があるが、トランジスタの高集積化に伴う総配線長さ L の増加は避けられない。そのため、配線遅延の低減には配線抵抗 R_0 の低減に加えて配線間容量 C_0 の低減が必須となる。

配線間容量を低減するためには配線間誘電体膜の比誘電率を低減させればよい。現在、配線間誘電体膜として比誘電率 (k) の低い Low-k 膜が用いられている。従来の誘電体膜である SiO_2 の比誘電率が約 4 であるのに対し、比誘電率 2.8-3.0 程度の Low-k 膜が実用化されており、さらに誘電率の低い材料が探索されている[21]。一般に材料の誘電率を低下させるためには、①材料自身の分極率を下げる、②材料自身を低密度化・多孔質化（ポーラス化）させる、という 2 つの方法がある。以下にその詳細を説明する。誘電体の分極には、電子分極、配向分極、イオン分極がある。電子分極は、1 個の原子を一様な静電界中に置いたときに、正電荷をもつ原子核と電子分布の重心が相対的に変位することによって生じる分極である。原子半径が大きくなるほど電子分極は大きくなると考えられる。配向分極は、双極子モーメントを持つ分子（水分子など）静電界中に置くと、双極子モーメントが電界方向に配向することによって生じる分極である。イオン分極は、分子がイオン性結合を有する場合(HCl など)、外部の電界によってこれら原子の相対位置が変化することによって生じる分極である。絶縁体の分極はこれら 3 つの総和なので、絶縁体の誘電率を下げするためには、これら 3 つの分極率を下げる必要がある。電子分極は原子半径の小さい原子 (F や C など) を導入すると小さくなる。配向分極とイオン分極は誘電体膜中から極性分子とイオン性分子を取り除くと小さくなる。つまり誘電体膜中から水分子や HCl な

どの不純物を取り除き純度を上げることが重要である。さらに誘電率を下げるためには材料自身を多孔質化（ポーラス化）させることが必要不可欠となる。これは真空（または空気）の比誘電率が1であることを利用し、材料内部にナノサイズの微細空孔（ポア）を多数分散させることによって真空（または空気）の体積分率を増加させ、比誘電率を低下させるという方法である。ポーラス Low-k 材料としては、有機・無機ハイブリッド膜中に熱的に不安定な有機高分子などを鋳型として混合させ、有機成分を熱分解で消失させることによってポアを形成した膜や、ゾル-ゲル法により作製した湿潤ゲルを乾燥させてポーラス化したシリカエアロゲルなどが報告されている[22]。また究極には誘電体膜を用いない空中配線（エアギャップ）技術なども考えられる[23]。一方、ポーラス Low-k 膜中のポアが膜表面に開口している場合には、ポア中に水分や酸素ガスなどの不純物が吸着しやすく、これが Cu 配線を酸化させる原因となる。そのため、ポーラス Low-k 膜の表面に別の薄膜（ポアシール）を形成し、不純物の吸着や放出を防ぐ技術の開発も行われている。配線幅 180 nm 世代以降の Si-ULSI デバイスに適用された第一世代の Low-k 膜は低分極率材料であるフッ素添加シリコン酸化膜（SiOF 膜）であり、比誘電率は 3.5~3.7 程度である。配線幅 90 nm 世代以降の第二世代 Low-k 膜は炭素添加シリコン酸化膜（SiOCH）であり、現在広く用いられている。比誘電率は 2.8~3.1 程度である[3]。

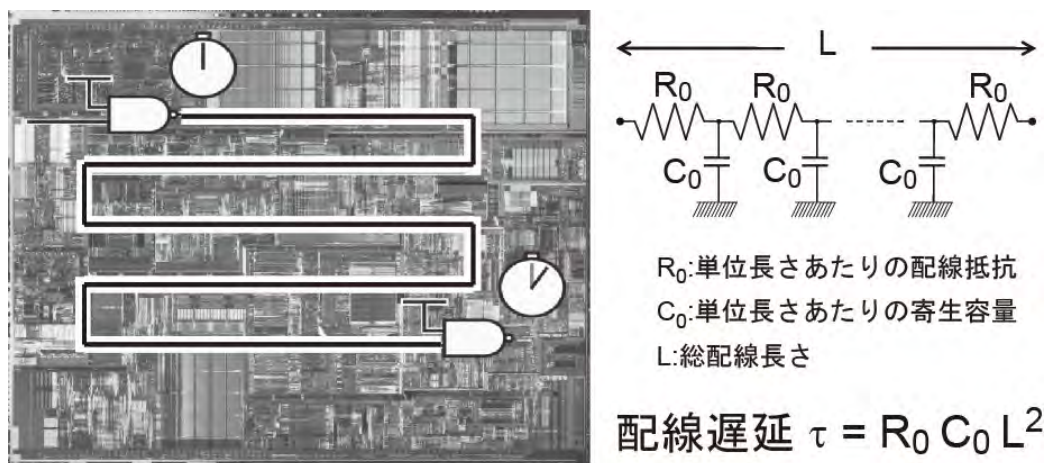


図 1.4 Si-ULSI デバイスにおける配線遅延の模式図と等価回路。

1.3.3 エレクトロマイグレーション (EM) 耐性

これまでに述べた Cu 配線の実効電気抵抗率の上昇や配線遅延の増大に加えて、EM 耐性の劣化が顕著になってきている。EM とは金属配線に高電流密度の電流を長時間流すことによって生じる配線中の原子移動現象のことである。この現象は金属中をドリフトする伝導電子が金属原子に衝突して運動量を与えることにより金属原子を自己拡散させることが原因である[24-26]。通常の家庭用電気配線における電流密度は高々 250 A/cm^2 程度であり、このような低電流密度では EM は起こらない。しかし Si-ULSI デバイスの Cu 配線においては配線微細化に伴って電流密度が 6 MA/cm^2 以上まで増大すると見込まれており (表 1.1)、このような高電流密度では EM が顕著になる。EM により Cu 配線内にボイドが生じ最終的に断線に至るとというのが典型的な Cu 配線故障モードの一つである。そのため Si-ULSI の信頼性 (故障せず長寿命であること) を向上させるためには EM 耐性の向上が必須である。Cu は界面拡散 (0.9 eV) と粒界拡散 (1.1 eV) の活性化エネルギーがともに小さいため[27]、EM 耐性向上のためには界面および粒界での Cu 原子の拡散を抑制する必要がある。界面拡散については、Cu 配線と拡散バリア層や保護膜などの界面の密着力を強化することにより抑制できることがわかっており、密着力強化技術の開発が進められている[27-29]。一方、界面拡散を抑制すると粒界拡散が支配的になってくるが、これに対しては Cu 結晶粒の粗大化により結晶粒界を減らすことが有効であると考えられる。また、1.3.1 で述べたように、結晶粒界を減らすことで電子の粒界散乱が低減し、Cu 配線の電気抵抗率の低減にもつながる。

1.3.4 機械的強度

Cu 結晶粒粗大化によって電気抵抗率の低減および EM 耐性の向上が期待される反面、ホール・ペッチの式に従って Cu 配線の機械的強度が低下する[30-32]。それに加え、1.3.2 で述べたように配線遅延の低減のため配線間誘電体膜の低誘電率化が進んでおり、誘電体膜の低密度化やポーラス化により、誘電体膜の機械的強度は必然的に低下する[3]。そのため、Cu 配線の多層構造を機械的に支えることは困難となり、Si-ULSI デバイスの機械的信頼性が低下する。Si-ULSI デバイスの信頼性向上のためには、これらをうまく両立させるための新たな方策が必要である。

そこで、本研究では Cu 中に形成される双晶に着目した。詳細は第 6 章で述べるが、Cu は積層欠陥エネルギーが他の fcc 純金属に比べて低く[33-35]、多数の双晶が形成されることが知られている。双晶境界は一般の結晶粒界と同様、転位の動きを阻害するため、ホール・ペッチの式に従って Cu の機械的強度を強化することが報告されている。また、一般の粒界に比べて双

晶境界は脆化しにくいことが知られており、双晶形成により Cu 配線の高強度・高靱性化が期待できる。さらに、双晶境界は整合性が高いという特徴がある。双晶境界でのポテンシャルの乱れが少ないため、電子が散乱しにくいことや、空隙が少ないため一般の結晶粒界よりも Cu 原子や空孔の拡散速度が遅いといった特徴があり、Cu 配線内に双晶が多数形成されても電気抵抗率増大や EM は起こりにくいと考えられる[36-38]。また、特に、電流方向を横切るような双晶境界が形成されるとエレクトロマイグレーション耐性の向上に有効であると報告されている。このような特徴から、Cu 配線中への双晶形成により、高強度・高靱性化と電気抵抗率増大抑制・EM 耐性向上を両立できる可能性がある。

1.4 本研究の目的および方針

本研究では1.3で述べたCu配線の諸問題を解決するための材料学的知見を得ることを目的として、以下の2項目について検討した。

(1)Ti 基拡散バリア層自己形成法について（第2章 – 第5章）

1.2で述べたような現状のスパッタリング法による拡散バリア層形成プロセスでは極薄の拡散バリア層を均一に形成することは極めて困難であり、新規拡散バリア層形成法の開発が急務となっている。本研究では新規プロセスとしてCu(Ti)合金膜を用いた「Ti 基拡散バリア層自己形成法」に着目し、詳細な検討を行った。第2章で詳しく述べるが、このプロセスでは、誘電体膜上にスパッタリング法によりCu(Ti)合金膜を成膜し、400℃～600℃程度の温度で熱処理することでTiと誘電体膜を反応させ、界面にTi化合物層（Ti 基拡散バリア層）を形成する技術である[39-42]。この技術により均一かつ連続な極薄の拡散バリア層が形成されると期待されているが、Ti 基拡散バリア層の形成機構や微細構造について定量的かつ系統的な知見は極めて欠如しており、本技術の実用化には至っていない。特に近年のSi-ULSIデバイスでは種々のLow-k膜や保護膜などが用いられており、それらの種々の誘電体膜とTiの反応についての知見が必要である。そのため本研究ではTi 基拡散バリア層自己形成法が実デバイスで用いられる種々の誘電体膜上に適用可能であることを実証し、それと同時に、誘電体膜の違いがTi 基拡散バリア層の微細構造や形成反応速度に及ぼす影響を調べ、Ti 基拡散バリア層の形成反応機構やバリア性発現機構を定量的かつ系統的に明らかにすることとした。また、信頼性を確保する観点から、Ti 基拡散バリア層のバリア性喪失機構やポーラスLow-k膜上でのTi 基拡散バリア層自己形成反応についても検討した。これらの結果については第2章から第5章で述べる。

(2)Cu 配線中のCu 結晶粒粗大化と双晶形成について（第6章）

Cu 結晶粒粗大化により電気抵抗率の低減、双晶形成により機械的強度およびEM耐性の向上が期待される。そのためこれらについては過去に多くの知見が報告されている。特にCu配線は拡散バリア層に取り囲まれており、粒成長および双晶形成は拡散バリア層の影響を強く受ける[43-51]。第6章で詳しく述べるように、拡散バリア層の有無や種類の差異によりCu膜の配向性、粒成長挙動、双晶密度が同時に変化するが、これらの直接の関係は不明である。本研究では、Cu膜の室温粒成長および双晶形成に及ぼすCu膜配向性と拡散バリア層の影響を定量的に明らかにし、Cu配線の低抵抗化と信頼性向上のためのバリア材料選択指針や室温粒成長・双晶形成挙動を決定する因子を明らかにすることを目的とした。

参考文献

- [1] R. H. Dennard, F. H. Gaensslen, H. N. Yu, V. L. Rideout, E. Bassous, A. R. LeBlanc, IEEE J. Solid-State Circuits SC-9, 5, 256 (1974)
- [2] “2010 International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS)”,
http://www.itrs.net/Links/2010ITRS/2010Update/ToPost/2010Tables_Interconnect_FOCUS_EI_ITRS.xls (2010)
- [3] SEMIFORUM JAPAN プログラム委員会編 半導体プロセス教本, 東京, SEMI ジャパン (2007)
- [4] 伊藤隆司, 石川元, 中村宏昭: 電子材料シリーズ VLSI の薄膜技術, 東京, 丸善 (1986)
- [5] K. N. Tu, J. W. Mayer, L. C. Feldman: Electronic Thin Film for Electrical Engineers and Materials Scientists, New York, Macmillan Publishing Company (1992) pp. 63
- [6] E. R. Weber, Appl. Phys. A, 30, 1 (1983)
- [7] J. D. McBrayer, R. M. Swanson, T. W. Sigmon, J. Electrochem. Soc., 133, 1242 (1986)
- [8] G. C. Schwartz, P. M. Schaible, J. Electrochem. Soc., 130, 1777 (1983)
- [9] D. Edestain, J. Heidenreich, R. Goldblatt, W. Cote, C. Uzoh, P. Roper, T. Mcdevit, W. Motsiff, A. Simon, J. Dukovic, R. Wachnik, H. Rathore, R. Shulz, L. Su, S. Luce, J. Slattery, the 1997 IEEE Electron Devices Meeting (IEDM97) Technical Digest, 773 (1997)
- [10] M. Shimada, M. Moriyama, K. Ito, S. Tsukimoto, M. Murakami, J. Vac. Sci. Technol. B, 24, 190 (2006)
- [11] K. Fuchs, Proc. Cambridge Phil. Soc., 34, 100 (1938)
- [12] E. H. Sondheimer, Phys. Rev., 80, 401 (1950)
- [13] E. H. Sondheimer, Adv. Phys., 1, 1 (1952)
- [14] K. LChopla, S. K. Bahl, J. Appl. Phys. 38, 9 (1967)
- [15] J. W. Lim, K. Mimura, M. Issiki, Appl. Surf. Sci., 217, 95 (2003)
- [16] A. F. Mayadas, M. Shatzkes, Phys. Rev. B, 1, 1382 (1970)
- [17] S. M. Rossnagel, T. S. Kuan, J. Vac. Sci. Technol. B, 22, 240 (2004)
- [18] S. Kordic, R. A. M. Wolters, K. Z. Troost, J. Appl. Phys., 74, 5391 (1993)
- [19] M. T. Bohr, Proceedings of the 1995 IEEE Electron Devices Meeting (IEDM95), 241 (1995)
- [20] 大嶋孝幸, 斎藤敏幸, 藤田陽子, 蓑田幸男, 中谷隆, 信学技報, VLD98-137, 43 (1999)
- [21] S. J. Martin, J. P. Godschalx, M. E. Mills, E. O. Shaffer II, P. H. Townsend, Adv. Mat., 12, 1769 (2000)
- [22] L. W. Hrubch, Materials Research Society Symposium Proceedings, 371, 195 (1995)
- [23] L. G. Gosseta, A. Farcyb, J. de Pontcharrac, Ph. Lyanc, R. Daamend, G. J. A. M. Verheijend, V.

- Amal, F. Gaillard, D. Bouchuc, P. H. L. Banckend, T. Vandeweyer, J. Michelond, V. Nguyen Hoang, R. J. O. M. Hoofman, J. Torres, Microelectron. Eng., 82, 321 (2005)
- [24] K. N. Tu, J. W. Mayer, L. C. Feldman: Electronic Thin Film for Electrical Engineers and Materials Scientists, New York, Macmillan Publishing Company (1992) pp. 335 - pp. 368
- [25] M. Ohring: The materials science of thin films, San Diego, Academic Press (1992) pp. 379 - pp. 385
- [26] 林将志, 中野真治, 和田哲明, REAJ 誌, 25, 110 (2003)
- [27] C.-K. Hu, R. Rosenberg, K. Y. Lee, Appl. Phys. Lett., 74 2945 (1999)
- [28] M. W. Lane, E. G. Liniger, J. R. Lloyd, J. Appl. Phys., 93, 1417 (2003)
- [29] J. R. Lloyd, M. W. Lane, E. G. Liniger, C.-K. Hu, T. M. Shaw, R. Rosenberg, IEEE Trans. Dev. Mat. Reliab., 5, 113 (2005)
- [30] E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. B, 64, 747 (1951)
- [31] N. J. Petch, J. Iron Steel Res. Int., 174, 25 (1953)
- [32] A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, Scripta Met., 23, 1679 (1989)
- [33] R. Aashish, K. S. Vecchio, G. T. Gray III, Metall. Mater. Trans. A, 32A, 135 (2001)
- [34] E. EL-Danaf, S. R. Kalidindi, R. D. Doherty, Metall. Mater. Trans. A, 30A, 1223 (1999)
- [35] 社団法人日本金属学会編: 転位論の金属学への応用, 東京, 丸善 (1957) pp. 316
- [36] A. P. Sutton, R. W. Balluffi: Interfaces in crystalline materials, Oxford, Clarendon Press (1995)
- [37] D. Xu, V. Sriram, V. Ozolins, J. M. Yang, K. N. Tu, G. R. Stafford, C. Beauchamp, I. Zienert, H. Geisler, P. Hofmann, E. Zschech, Microelectron. Eng., 85, 2155 (2008)
- [38] K. C. Chen, W. W. Wu, C. N. Liao, L. J. Chen, K. N. Tu, Science, 321, 1066 (2008)
- [39] S. Tsukimoto, T. Morita, M. Moriyama, K. Ito, M. Murakami, J. Electron. Mater., 34, 592 (2005)
- [40] S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Ito, M. Murakami, J. Electron. Mater., 36, 258 (2007)
- [41] K. Ito, S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Tada, M. Murakami, 36, 606 (2007)
- [42] K. Ito, S. Tsukimoto, M. Murakami, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 1942 (2007)
- [43] E. M. Zielinski, R. P. Vinci, J. C. Bravman, J. Appl. Phys., 76, 4516 (1994)
- [44] R. P. Vinci, J. C. Bravman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 308, 337 (1993)
- [45] D. P. Tracy, D. B. Knorr, K. P. Rodbell, J. Appl. Phys., 76, 2671 (1994)
- [46] W. M. Kuschke, A. Kretschmann, R.-M. Keller, R. P. Vinci, C. Kaufmann, E. Arzt, J. Mater. Res., 13, 2962 (1998)
- [47] Z. H. Cao, H. M. Lu, X. K. Meng, Mater. Chem. Phys., 117, 321 (2009)

- [48] K. Ueno, T. Ritzdorf, S. Grace, J. Appl. Phys., 86, 4930 (1999)
- [49] K. Pantleon, M. A. J. Somers, J. Appl. Phys., 100, 114319 (2006)
- [50] K. Pantleon, A. Gholinia, M. A. J. Somers, Phys. Status. Solidi. A, 205, 275 (2008)
- [51] A. Ying, C. Witt, J. Jordan-Sweet, R. Rosenberg, I. C. Noyan, J. Appl. Phys., 109, 014907 (2011)

第2章 Ti基拡散バリア層自己形成法の実証および微細構造の解析

2.1 緒言

2.1.1 Ti基拡散バリア層自己形成法

第1章で示したように、Cu配線の実効電気抵抗率の上昇を抑制するためには拡散バリア層を薄くすることが必須である。表1.1によれば、将来的には1 nmよりも薄い拡散バリア層が必要となる。しかし1.2で説明したように現状ではトレンチやビアといった特殊な形状の箇所にスパッタリング法により拡散バリア層を形成しなければならず、このような薄い拡散バリア層を連続かつ均一に形成することは非常に難しい。これらの問題を解決し連続かつ均一な極薄の拡散バリア層を形成するため、Cu(Ti)合金配線材を用いた「Ti基拡散バリア層自己形成法」が提案された[1]。これは図2.1のようにCu(Ti)合金膜を誘電体膜上に成膜し熱処理することでCu(Ti)合金膜中のTiと誘電体膜の反応により界面に極薄のTi化合物層（Ti基拡散バリア層）を形成する方法である。このときCu(Ti)合金膜中のTi原子はTi基拡散バリア層の形成のために消費され、Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率は低減する。このプロセスは、誘電体膜上にCu(Ti)合金膜を成膜した後、熱処理するだけで拡散バリア層を形成できるため、「自己形成法」と呼ばれており、拡散バリア層の極薄化と同時に配線形成プロセスの簡略化・低コスト化も期待されている。これまでの基礎実験により、SiO₂/Si基板およびSi₃N₄/Si基板上にCu(Ti)合金膜を成膜し熱処理することでTi基拡散バリア層が自己形成されることが確認されている。SiO₂/Si基板上ではTi基拡散バリア層中にTiO_x、TiSi_yといったTi化合物が生成された。またSi₃N₄基板上ではTi基拡散バリア層中にTiNが形成された[2-4]。これらの結果から、Ti基拡散バリア層中のTi化合物は誘電体膜の違いによって変化することが示唆された。しかし、Ti基拡散バリア層の形成機構や微細構造について定量的かつ系統的な知見は極めて欠如しており、本技術の実用化には至っていない。

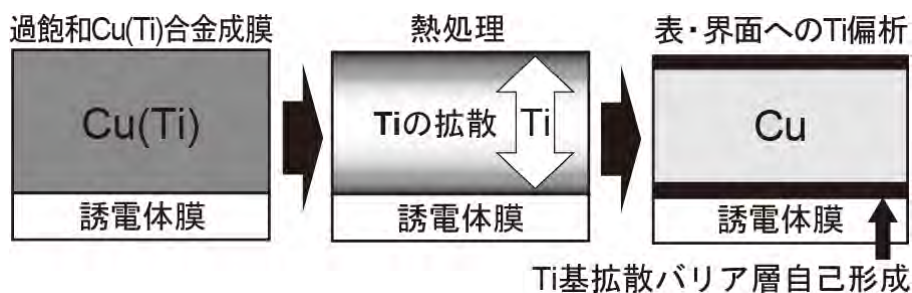


図2.1 Ti基拡散バリア層自己形成法の模式図。

2.1.2 種々の誘電体膜上での Ti 基拡散バリア層自己形成法

配線抵抗低減のため拡散バリア層を非常に薄くすることが必須であり、Cu(Ti)合金膜を用いた Ti 基拡散バリア層自己形成法の確立が期待されている。また、1.3.2 で述べたように配線間容量低減のため誘電体膜として Low-k 膜が実用化されている。これらの両立によって配線遅延が低減され、Si-ULSI デバイスの高性能化につながると考えられる。しかし Ti 基拡散バリア層自己形成法における Ti と誘電体膜との反応機構が不明であり、実デバイスに用いられている種々の誘電体膜上で Ti 基拡散バリア層が形成するかどうか不明である。特に Low-k 膜中には種々の添加元素が含まれているため、誘電体膜組成が Ti 基拡散バリア層形成反応に影響を及ぼすことが予想される。また、Ti 基拡散バリア層の微細構造が不明であるため、なぜ Cu の拡散が抑制される（バリア性が発現する）のか詳しい機構は不明である。これは逆に Ti 基拡散バリア層のバリア性が喪失する機構も不明であるということであり、さまざまな環境で使用される Si-ULSI デバイスの信頼性（故障せず長寿命であること）を保証できない。ポーラス Low-k 膜およびポアシールを用いた場合の Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスへの影響についても検討する必要がある。

2.1.3 本章の目的

本章では実デバイスで用いられる種々の誘電体膜上に Ti 基拡散バリア層自己形成法が適用可能であることを実証し、それと同時に、誘電体膜の違いが Ti 基拡散バリア層の微細構造に及ぼす影響やバリア性発現機構を定量的かつ系統的に明らかにすることを目的とする。この目的のため、開発中の Low-k 膜を含む 7 種類のポア無し誘電体膜を Si 単結晶{100}面ウエハー上に成膜した基板を用いて実験を行った。これらはルネサスエレクトロニクス株式会社から提供されたものである。表 2.1 に 7 種類のポア無し誘電体膜の膜厚、比誘電率、密度、組成を示す。

なお、Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構解明のための速度論的実験については第 3 章で、Ti 基拡散バリア層のバリア性喪失機構については第 4 章で、ポーラス Low-k 膜およびポアシールを用いた場合の Ti 基拡散バリア層自己形成反応への影響については第 5 章でそれぞれ述べる。

表 2.1 本研究で用いたポア無し誘電体膜の膜厚、比誘電率 k 、密度、および組成。

名称	膜厚 (nm)	比誘電率 k	密度 (g/cm ³)	組成(at.%)				
				C	O	N	Si	H
SiO ₂	100	3.9	2.2	-	66.7	-	33.3	-
SiCO	100	4.5	2	20.8	16.6	0	24.6	38.1
SiCN	200	4.8	1.82	21.4	0.5	12.8	25.0	40.3
Low-k1	440	3.0	1.34	17.0	24.9	0	18.8	39.4
Low-k2	440	2.8	1.28	17.3	26.6	0	18.4	37.7
Low-k3	450	2.65	1.27	~14	~30	0	~18	~38
Low-k4	450	2.6	1.2	~14	~30	0	~18	~38

2.1.4 本章の構成

本章の構成は次の通りである。まず、2.2 は実験方法の説明であり、2.3 と 2.4 はともに実験結果である。2.3 ではまず実デバイスに用いられる種々の誘電体膜上でも Ti 基拡散バリア層が形成されることを確認し、続いて Ti 基拡散バリア層中に形成された Ti 化合物結晶相を同定するため Ti 基拡散バリア層を透過電子顕微鏡 (TEM) で観察した結果を説明する。2.4 では主に Ti 基拡散バリア層中に形成された Ti 化合物非晶質相を同定するため Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物を X 線光電子分光法 (XPS) で解析および定量した結果を説明する。2.5 では 2.3 と 2.4 の結論に基づき Ti 基拡散バリア層の微細構造をまとめ、微細構造の決定因子を議論する。また、明らかにした Ti 基拡散バリア層の微細構造に基づきバリア性発現機構について提案する。2.6 は本章の総括である。

2.2 実験方法

2.2.1 基板

2.1.3 で述べたように、ルネサスエレクトロニクス株式会社から提供された誘電体膜付き Si ウエハーを用いた。誘電体膜の膜厚、比誘電率、密度、組成は表 2.1 に示した。これらの誘電体膜付き Si ウエハーから 2 cm × 2 cm 角の正方形の基板を切り出し、アセトン、2-プロパノール、超純水の順に浸漬し、それぞれ 5 分間超音波洗浄した後、N₂ ガスを吹き付けて十分に乾燥させた。

2.2.2 Cu(Ti)合金膜の成膜方法

基板洗浄・乾燥後、直ちにスパッタリング装置 (エイコーエンジニアリング社製、ES-150) のロードロック室に基板をセットし、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて少なくとも 1 時間半以上真空引きした。ロードロック室の真空度が十分に良くなった後 (概ね 3×10^{-7} Torr 以下)、基板を成膜室に移動させ、RF マグネトロンスパッタリング法により誘電体膜上に Cu(Ti)合金膜を成膜した。Cu(Ti)合金膜の成膜方法は次の通りである。図 2.2 に示すように、直径 80 mm、厚さ 5 mm の円板状の Cu ターゲット (三菱マテリアル社製、純度 99.99 %) を用い、Cu ターゲット上のエロージョン領域に厚さ 0.5 mm の長方形の Ti 板 (ニラコ社製、純度 99.9 %) を貼り付け、Cu と Ti を同時スパッタした。Ti 板の面積を変化させることにより任意の Ti 組成の Cu(Ti)合金膜を作製することができる。成膜時の条件は表 2.2 に示すとおりである。成膜中は金電極付き水晶振動子 (Inficon 社製、最大振動数 6 MHz) を用いて膜厚の測定を行った。Cu(Ti)合金膜中の Ti 分布が均一になるよう成膜中は基板回転を行った。

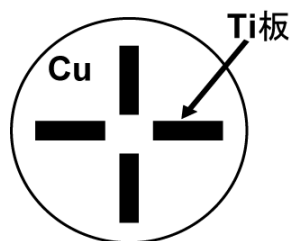


図 2.2 ターゲット模式図。

表 2.2 Cu(Ti)合金膜の成膜条件。

スパッタ方式	RF マグネトロンスパッタリング
基底真空度	約 10^{-8} Torr (約 10^{-6} Pa)
成膜時圧力	8.0×10^{-3} Torr (約 1 Pa)
出力	300 W
スパッタガス	Ar
Ar 流量	$20.0 \text{ cm}^3/\text{min}$ (0.448 mol/min)
Target-基板間距離	100 mm
プレスパッタ	5 分間
基板温度	約 20°C (水冷)

2.2.3 Cu(Ti)合金膜の膜厚および初期 Ti 組成

本章における実験は主に 2.3 で述べる TEM 観察による Ti 化合物結晶相の同定と 2.4 で述べる XPS による Ti 化合物非晶質相の同定に分けられる。2.3 の実験では、Cu(Ti)合金膜の膜厚は約 450 nm と比較的厚くし、熱処理前の Cu(Ti)合金膜中の初期 Ti 組成は約 10 at.% と比較的大きくした。これは Cu(Ti)合金膜中の Ti 量を多くすることで、Ti と誘電体膜の反応量を大きくし、TEM 観察による Ti 化合物結晶相の同定を容易にするためである。一方、2.4 の実験では、Cu(Ti)合金膜の膜厚は約 70 nm と比較的薄くし、初期 Ti 組成は約 5 at.% と低減させた。この理由は次の通りである。膜厚の低減については、後で述べるように Ar イオンエッチングにより Cu(Ti)合金膜を除去しながら XPS 測定を行う都合上、Cu(Ti)合金膜の膜厚を薄くしてエッチング時間を短縮するためである。また初期 Ti 濃度の低減については、Cu(Ti)合金膜表面に多量の Ti 酸化物が形成されると Ar イオンエッチング時に Cu と Ti 酸化物のエッチング速度が大きく異なってしまうため、Cu(Ti)合金膜表面での Ti 酸化物層の形成を抑制するためである。

2.2.4 熱処理

Ti 基拡散バリア層自己形成のための熱処理について、2.3 と 2.4 の実験に分けて説明する。まず 2.3 の実験における熱処理方法を説明する。Cu(Ti)合金膜成膜後の試料 (1 cm × 1 cm 角の大きさに分割したもの) を石英管にセットし、石英管内ガスを高純度 Ar (純度 99.9999 %, 公称酸素濃度 : 2 ppm) で置換した。そして昇温時に 1 気圧となるように Ar

ガス圧を調整して封入し、電気炉を用いて 600℃で 2 時間熱処理した。十分に冷却された後、試料を石英管内から取り出し、種々の観察および解析を行った。次に 2.4 の実験における熱処理方法を説明する。前項で述べたように、Cu(Ti)合金膜表面に多量の Ti 酸化物が形成されると Ar イオンエッチング時に Cu と Ti 酸化物のエッチング速度が大きく異なってしまう。これを抑制するため、2.4 の実験では超高真空 (UHV) 熱処理装置 (日本ビーテック社製、VV-1400H) で熱処理を行った。その方法を以下に述べる。UHV 雰囲気に保った熱処理チャンバー内に試料を挿入し、試料を加熱用抵抗に近づけ、加熱用抵抗に電流を流した。抵抗の直近には熱電対が設置しており、非接触で熱処理温度を測定した。電流を流し始めてからほぼ 1 分で所望の温度に到達し、所望の温度に到達した時点から熱処理時間を測定し始めた。所定の熱処理時間が経過したところで電流を止め、試料を加熱用抵抗および熱電対から遠ざけた。電流を止めてから約 6 分程度で熱電対が示す温度が 200℃以下まで低下したため、試料は速やかに冷却されたと考えられる。そのまま熱電対の表示が 60℃を下回るまで熱処理チャンバーの中に放置し、十分に冷却された後、大気中に取り出した。熱処理炉の基底真空度は約 10^{-10} Torr (約 10^{-8} Pa)、熱処理温度と熱処理時間はそれぞれ 600℃と 2 時間である。

2.2.5 評価方法

2.2.5.1 ラザフォード後方散乱分析法 (RBS)

Cu(Ti)合金膜中の Ti 原子の拡散および偏析を観察するため、RBS 法を用いて試料の深さ方向の元素分布を測定した。RBS 測定には京都大学大学院工学研究科附属量子理工学教育研究センターの放射実験室に設置されているコッククロフト型タンデム加速器で発生させた 2 MeV の He^{2+} イオンビームを用いた。RBS 法は加速器で発生させた高エネルギーのイオンを固体表面に照射し散乱されたイオンのエネルギーを測定することにより固体表面付近 (1 μm 程度まで) の元素分布を知る質量分析法であり、試料を破壊することなく系統的かつ定量的に分析することができる。また、散乱イオンのエネルギースペクトルを解析することにより試料中の元素の定量も可能である。RBS 法の原理および解析方法についての詳細は補章 A に記述した。

2.2.5.2 透過電子顕微鏡 (TEM)

Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相を同定するため、試料の断面 TEM 観察を行った。TEM 装置は日本電子社製 JEM-2010 を用い、加速電圧は 200 kV とした。TEM 試料はイオンミリング法（機械研磨、ディンプリング、イオンミリング）によって作製した。

2.2.5.3 X 線光電子分光法 (XPS)

Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物非晶質相を同定するため、試料中の原子の化学結合状態を XPS 法（同時 Ar イオンエッチング）で観察した。以下にその詳細を述べる。XPS 法は試料表面に X 線を照射し放出された光電子のエネルギースペクトルから試料表面付近の原子の種類や化学結合状態を知る分析法である。また、光電子のエネルギースペクトルを解析することにより試料中の化合物の定量も可能である。Ti 基拡散バリア層は Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面（試料内部）に形成されているため、図 2.3 のように Cu(Ti)合金膜表面から Ar イオンエッチングを行い Cu(Ti)合金膜を除去しながら XPS 測定を行った。Ar イオンエッチングと XPS 測定は完全に同時に行ったのではなく、Ar イオンエッチングと XPS 測定を交互に繰り返し行った。エッチング時間は Cu(Ti)合金膜表面からの距離（深さ）に対応し、それぞれの深さにおける XPS スペクトルを得た。XPS 装置は島津製作所社製 ESCA-3400 を用い、X 線は Mg K α 線（1253.6 eV）を用いた。XPS スペクトルの定量分析として擬フォークト関数によるフィッティングを行った。バックグラウンドの除去には Shirley 法を用いた。

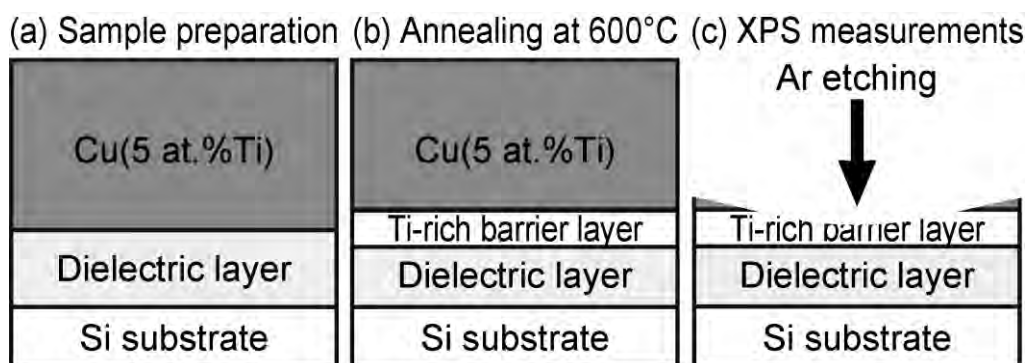


図 2.3 XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）の模式図。

2.3 Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相の同定

2.1 で説明したように、本節では実デバイスに用いられる種々の誘電体膜上でも Ti 基拡散バリア層が形成されること実証し、続いて断面 TEM 観察により Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相を同定することを試みた。用いた試料は 2.2 で説明した通り Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜であり、Ar 雰囲気中で 600°C、2 時間熱処理した。以下では簡単のため主に Cu(10 at.%Ti)/SiO₂、Cu(10 at.%Ti)/SiCO、Cu(10 at.%Ti)/SiCN、Cu(10 at.%Ti)/Low-k1、Cu(10 at.%Ti)/Low-k4、についての結果を説明する。

まず実デバイスに用いられる種々の誘電体膜上での Ti 基拡散バリア層自己形成を実証するため、RBS 法による試料の深さ方向の元素分布解析を行った。図 2.4(a)と(b)はそれぞれ Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の熱処理前および熱処理後の RBS スペクトルである。図 2.4(a)に示すように、熱処理前には 690 チャンネル付近から 800 チャンネル付近にかけて Cu のピークが観察され、それに重なるように 530 チャンネル付近から 740 チャンネル付近にかけて Ti のピークが観察された。これらはそれぞれ Cu(Ti)合金膜中の Cu と Ti に対応している。これらのピーク形状から、熱処理前にはどの誘電体膜を用いた場合でも Cu と Ti の均一な固溶体が形成されていることがわかった。なお、400 チャンネル付近以下に現れているピークは、基板の Si のピークと誘電体膜中の軽元素 (C, N, O) のピークが重なったものである。一方、図 2.4(b)に示すように、熱処理後には 500 チャンネル付近と 710 チャンネル付近にそれぞれ Ti のピークが観察された。これは熱処理後に Cu(Ti)合金膜の界面と表面に Ti が偏析したことを示している。Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面では Ti 基拡散バリア層が形成されたと考えられる。以上より、実デバイスに用いられる種々の誘電体膜上で Ti 基拡散バリア層の自己形成を実証した。

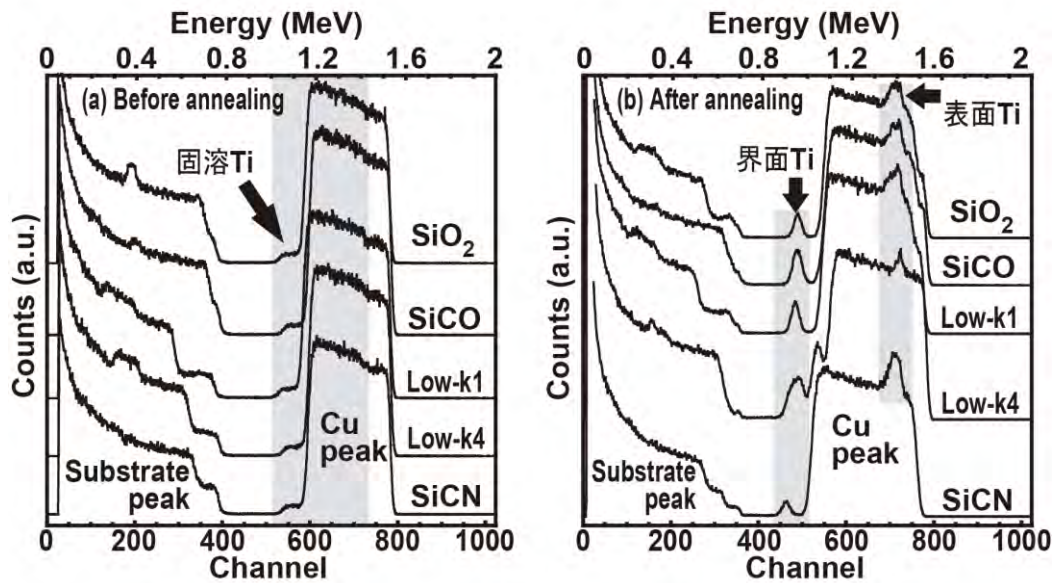


図 2.4 (a)熱処理前、(b) Ar 雰囲気中において 600℃で 2 時間熱処理後、の Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の RBS スペクトル。

次に、Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面に形成された Ti 基拡散バリア層中の結晶相を同定するため、熱処理後の試料の断面 TEM 観察を行った。図 2.5(a) ~ (c)は Cu(10 at.%Ti)/SiO₂ 試料の熱処理後の断面 TEM 像と電子回折図形である。図 2.5(a)の明視野像からわかるように、SiO₂ 膜と Cu(Ti)合金膜の界面に白いコントラストが得られ、界面で Ti 基拡散バリア層が形成されたことがわかった。Ti 基拡散バリア層の厚さは約 78 nm だった。また、熱処理後の SiO₂ 膜の厚さは約 54 nm であり、熱処理前には厚さ 100 nm だった SiO₂ 膜がほぼ半分失われるほど Ti 基拡散バリア層の形成が大きく進行していた。図 2.5(b)と(c)はそれぞれ図 2.5(a)中の破線部(b)と破線部(c)から得られた電子回折図形である。図 2.5(b)の電子回折図形はリング状のパターンを示しており、これは Cu と Ti の金属間化合物である Cu₄Ti 結晶の回折パターンと一致した。Cu(Ti)合金膜中の Ti が SiO₂ 膜と高速で反応し、界面方向への Ti の拡散が促進されたため、界面付近で Ti の濃化が起こり、金属間化合物である Cu₄Ti が析出したと考えられる。一方、図 2.5(c)の電子回折図形もリング状のパターンを示しており、これは TiSi 結晶の回折パターンと一致した。破線部(b)と破線部(c)の位置を考慮すると、Cu₄Ti 結晶は Ti 基自己形成バリア層直上の Cu(Ti)合金膜中に形成され、TiSi 結晶は Ti 基自己形成バリア層中に形成されたと考えられる。

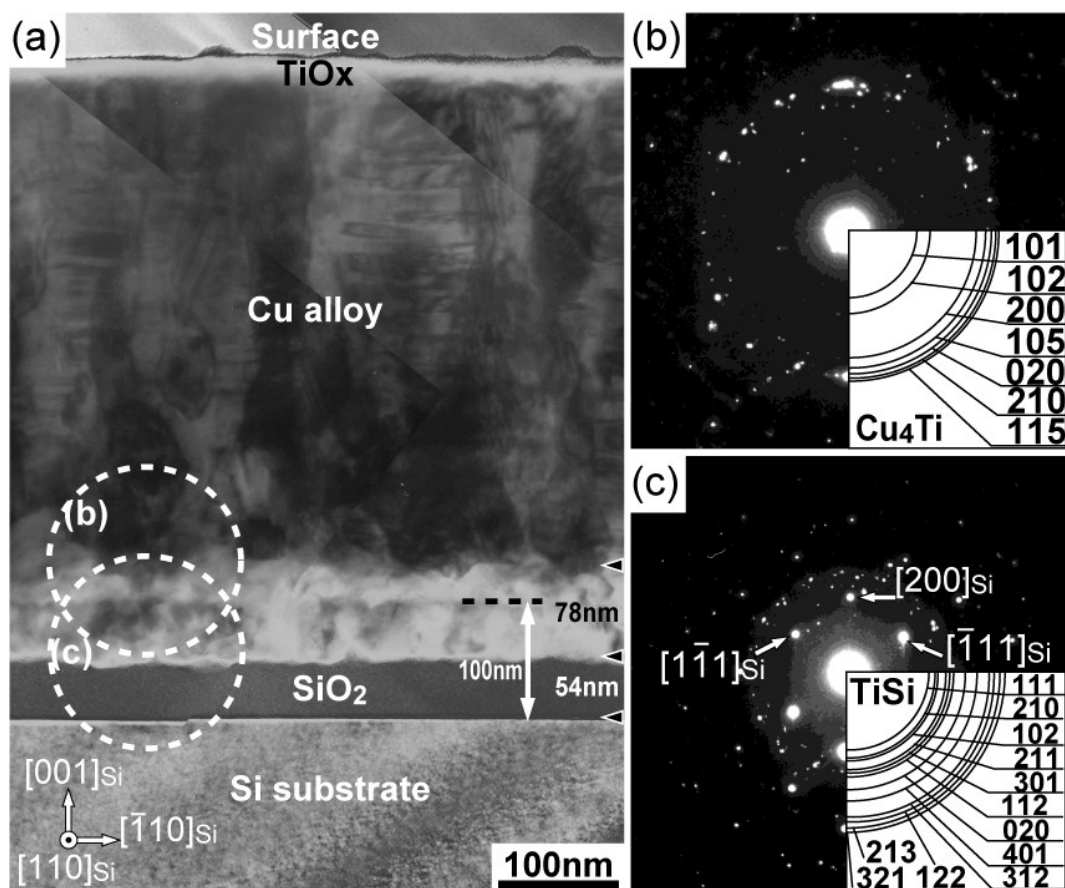


図 2.5 (a) Ar 雰囲気中において 600°C で 2 時間熱処理後の Cu(10 at.%Ti)/SiO₂ 試料の断面 TEM 明視野像。(b)、(c)はそれぞれ(a)の中で破線で示した円内の電子回折図形。

同様に、その他の Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の断面 TEM 観察の結果を示していく。図 2.6(a)と(b)は Cu(10 at.%Ti)/SiCO 試料の熱処理後の断面 TEM 像と電子回折図形である。図 2.6(a)の明視野像からわかるように、SiCO 膜と Cu(Ti)合金膜の界面に白いコントラストが得られ、界面で Ti 基拡散バリア層が形成されたことがわかった。Ti 基拡散バリア層の厚さは約 28 nm だった。図 2.6(b)は図 2.6(a)中の破線部(b)から得られた電子回折図形である。図 2.6(b)の電子回折図形は[110]入射の Si の回折格子パターンに加えてリング状のパターンを示しており、このリング状のパターンは TiC 結晶の回折パターンと一致した。TiC 結晶が Ti 基拡散バリア層中に形成されたと考えられる。

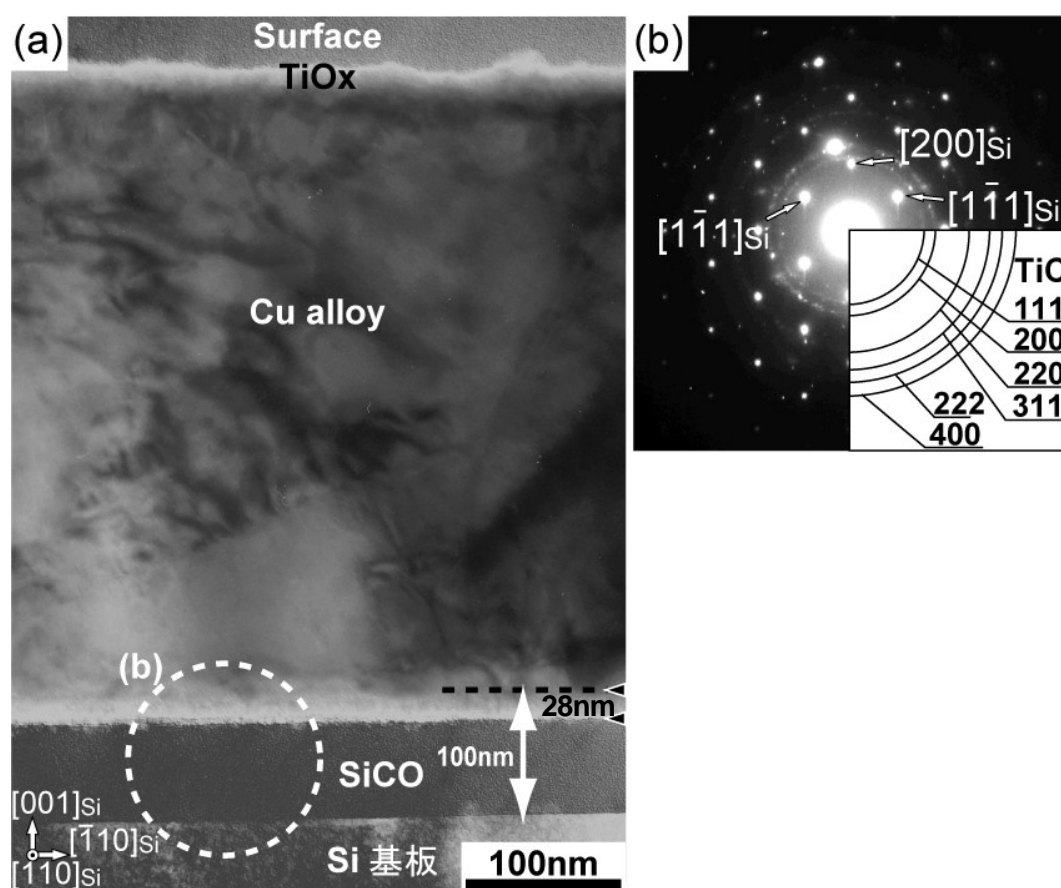


図 2.6 (a) Ar 雰囲気中において 600℃で 2 時間熱処理後の Cu(10 at.%Ti)/SiCO 試料の断面 TEM 明視野像。(b)は(a)の中で破線で示した円内の電子回折図形。

図2.7(a)と(b)はCu(10 at.%Ti)/SiCN試料の熱処理後の断面TEM像と電子回折図形である。図2.7(a)の明視野像からわかるように、SiCN膜とCu(Ti)合金膜の界面にコントラストが得られ、界面でTi基拡散バリア層が形成されたことがわかった。Ti基拡散バリア層の厚さは約12 nmだった。図2.7(b)は図2.7(a)中の破線部(b)から得られた電子回折図形である。図2.7(b)の電子回折図形はリング状のパターンを示しており、これはTiC結晶の回折パターンと一致した。TiC結晶がTi基拡散バリア層中に形成されたと考えられる。

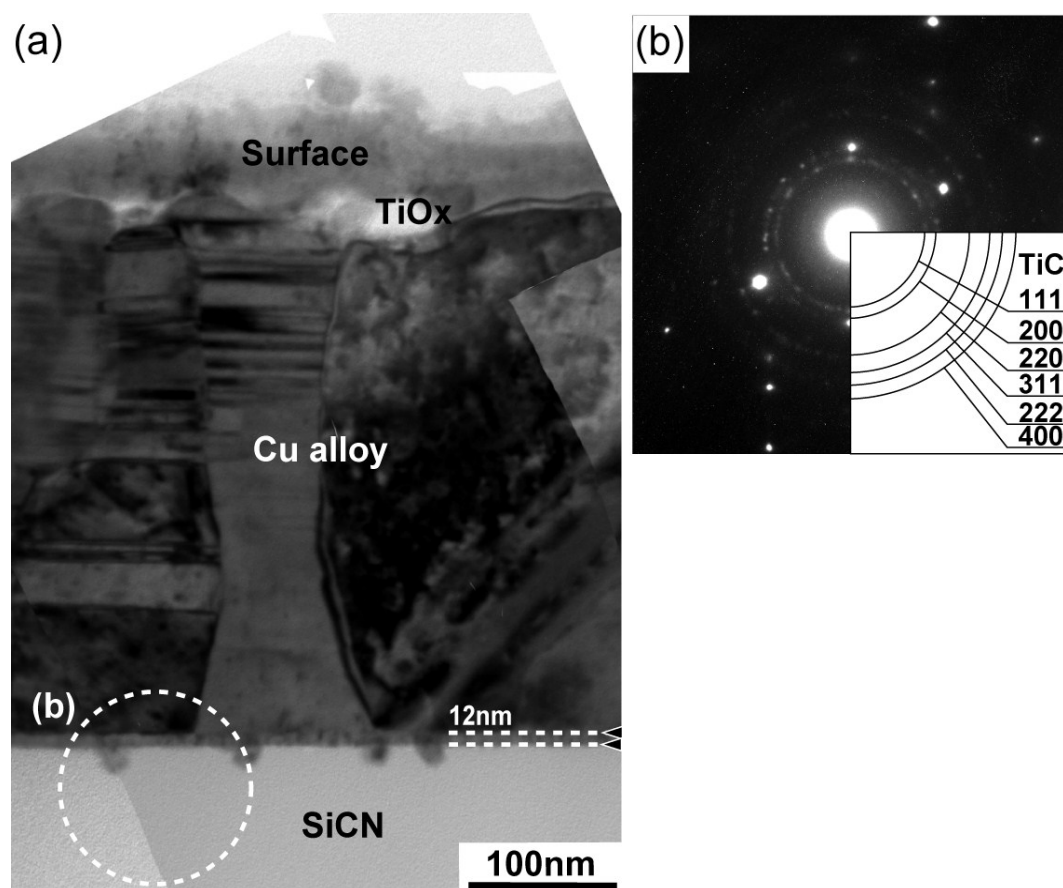


図2.7 (a) Ar雰囲気中において600℃で2時間熱処理後のCu(10 at.%Ti)/SiCN試料の断面TEM明視野像。(b)は(a)の中で破線で示した円内の電子回折図形。

図 2.8(a)と(b)は Cu(10 at.%Ti)/Low-k1 試料の熱処理後の断面 TEM 像と電子回折図形である。図 2.8(a)の明視野像からわかるように、Low-k1 膜と Cu(Ti)合金膜の界面にコントラストが得られ、界面で Ti 基拡散バリア層が形成されたことがわかった。Ti 基拡散バリア層の厚さは約 33 nm だった。図 2.8(b)は図 2.8(a)中の破線部(b)から得られた電子回折図形である。図 2.8(b)の電子回折図形はリング状のパターンを示しており、これは TiC 結晶の回折パターンと一致した。TiC 結晶が Ti 基拡散バリア層中に形成されたと考えられる。

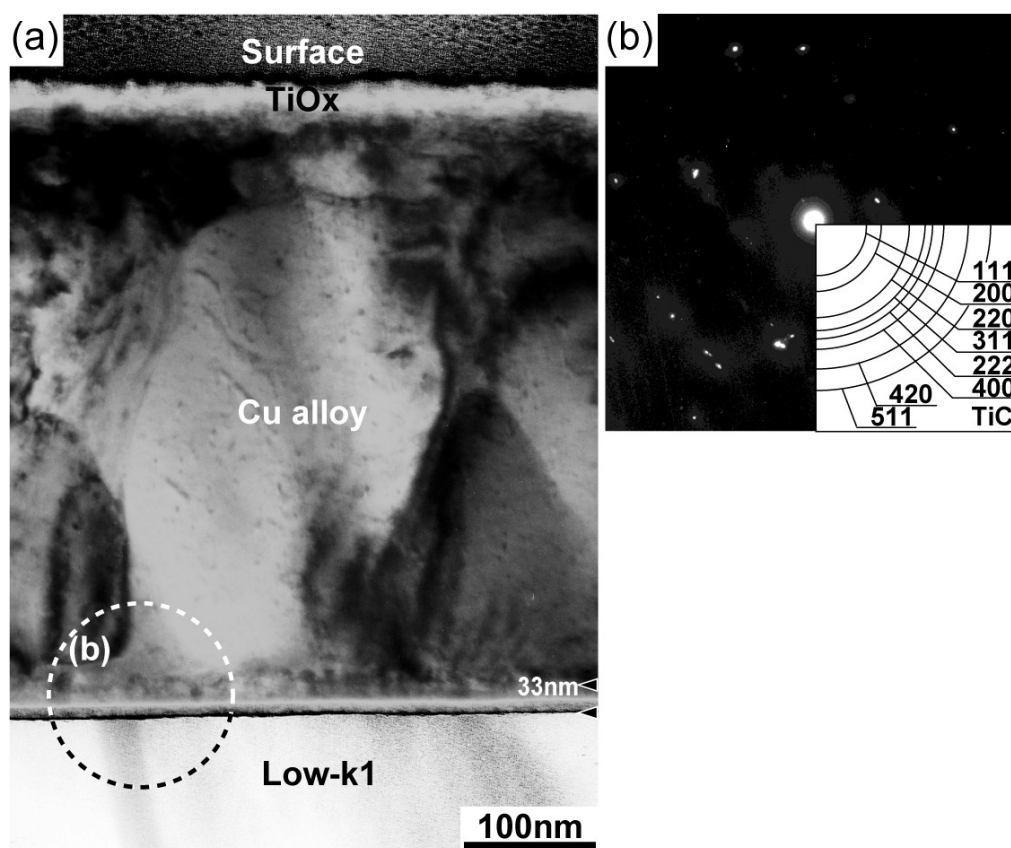


図 2.8 (a) Ar 雰囲気中において 600°C で 2 時間熱処理後の Cu(10 at.%Ti)/Low-k1 試料の断面 TEM 明視野像。(b)は(a)の中で破線で示した円内の電子回折図形。

図 2.9(a)と(b)は Cu(10 at.%Ti)/Low-k4 試料の熱処理後の断面 TEM 像と電子回折図形である。図 2.9(a)の明視野像からわかるように、Low-k4 膜と Cu(Ti)合金膜の界面にコントラストが得られ、界面で Ti 基拡散バリア層が形成されたことがわかった。Ti 基拡散バリア層の厚さは約 17 nm だった。図 2.9(b)は図 2.9(a)中の破線部(b)から得られた電子回折図形である。図 2.9(b)の電子回折図形はリング状のパターンを示しており、このリング状のパターンは TiSi 結晶の回折パターンと一致した。TiSi 結晶が Ti 基拡散バリア層中に形成されたと考えられる。

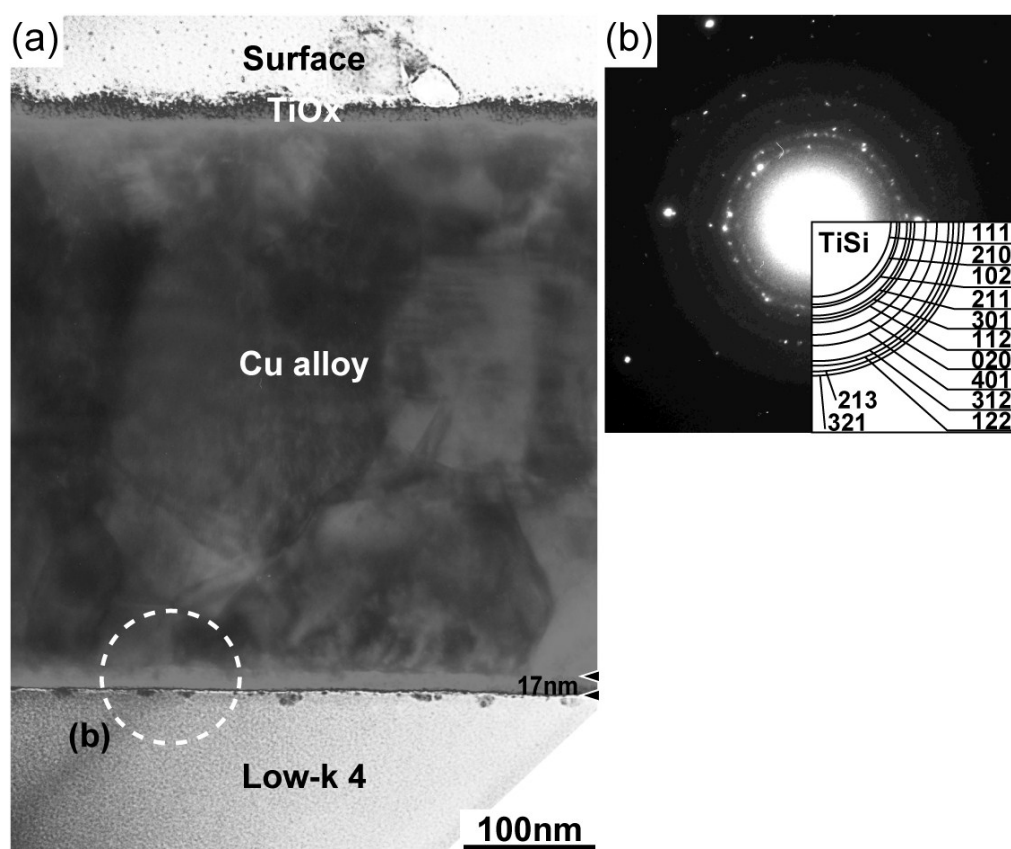


図 2.9 (a) Ar 雰囲気中において 600°C で 2 時間熱処理後の Cu(10 at.%Ti)/Low-k4 試料の断面 TEM 明視野像。(b)は(a)の中で破線で示した円内の電子回折図形。

本節の断面 TEM 観察で明らかになった Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相を表 2.3 にまとめる。ここには Cu(10 at.%Ti)/Low-k2 の結果も示す。Cu(10 at.%Ti)/Low-k3 については TEM 試料作製中に Cu(Ti)合金膜が剥離したため TEM 観察を行わなかった。

表 2.3 各誘電体膜上の Ti 基拡散バリア層中に形成された結晶相。

誘電体膜	Ti 基拡散バリア層中に形成された結晶相
SiO ₂	TiSi
Low-k4	
Low-k1	TiC
Low-k2	
SiCO	
SiCN	

2.4 Ti 基拡散バリア層中の非晶質 Ti 化合物の同定および定量

2.3 では Ti 基拡散バリア層中の結晶相を同定することができたが、非晶質相の有無は明らかでなく、その同定もできなかった。本節では Ti 基拡散バリア層中の非晶質 Ti 化合物を同定し、非晶質相と結晶相を合わせて Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物を定量することを試みた。用いた試料は 2.2 で説明した通り Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜であり、UHV 中で 600°C、2 時間熱処理した。

まず詳細な実験を行う前に Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料において熱処理後の Ti 基拡散バリア層の形成を確認するため、RBS 法を用いて試料の深さ方向の元素分布を観察した。図 2.10 に Cu(Ti)/誘電体試料の熱処理前および熱処理後の RBS スペクトルを示す。図 2.10(a)に示すように、熱処理前には 750 チャンネル付近から 800 チャンネル付近にかけて Cu のピークが観察され、690 チャンネル付近から 740 チャンネル付近にかけて Ti のピークが観察された。これらはそれぞれ Cu(Ti)合金膜中の Cu と Ti に対応している。これらの RBS スペクトル中の各元素のピーク幅が図 2.4 中のそれと比べて狭くなったのは Cu(Ti)合金膜の膜厚が薄くなったためである。これらのピーク形状から、熱処理前には Cu と Ti の均一な固溶体が形成されていることがわかった。なお、500 チャンネル付近以下に現れているピークは、基板の Si のピークと誘電体膜中の軽元素 (C, N, O) のピークが重なったものである。一方、図 2.10(b)に示すように、熱処理後には 690 チャンネル付近と 740 チャンネル付近にそれぞれ Ti のピークが観察された。これは熱処理後に Cu(Ti)合金膜の界面と表面に Ti が偏析したことを示している。Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面では Ti 基拡散バリア層が形成されたと考えられる。以上より、本実験で用いた Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料においても、Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料と同様に Ti 基拡散バリア層が自己形成されることがわかった。

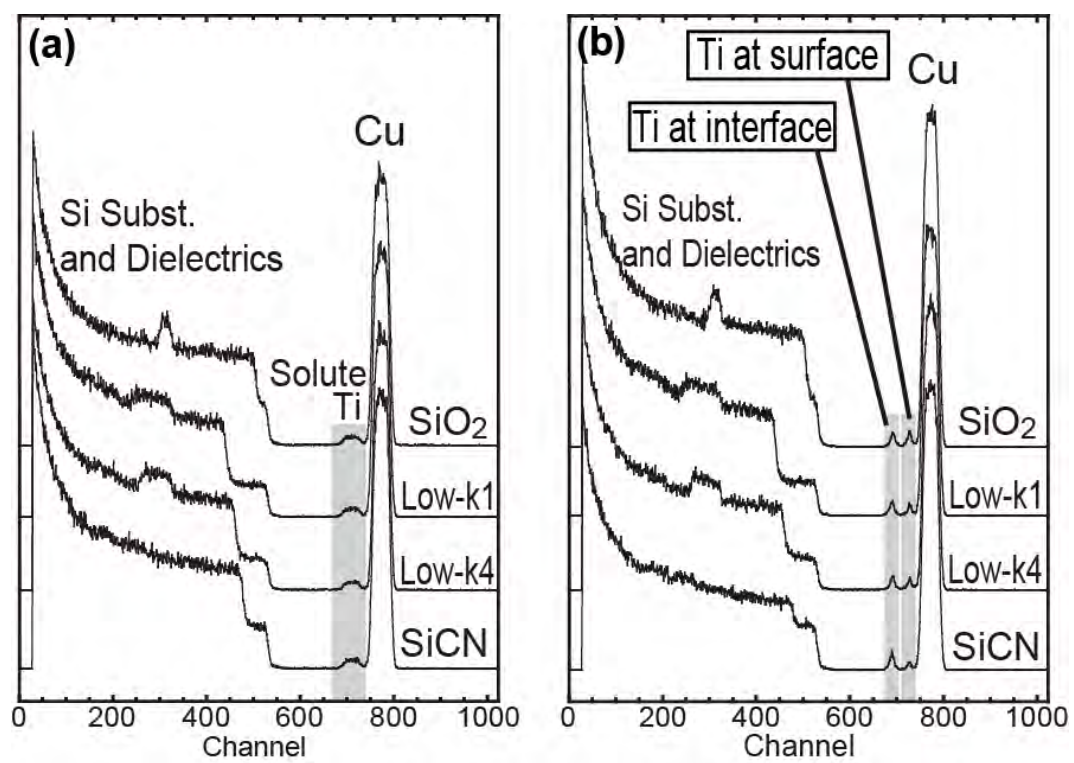


図 2.10 (a)熱処理前、(b)UHV 中において 600°C で 2 時間熱処理後、の Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料の RBS スペクトル。

本実験で用いた Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料において Ti 基拡散バリア層中に形成された結晶相が Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の場合と同様であることを確認するため、UHV 熱処理後の Cu(5 at.%Ti)/Low-k1 膜試料および Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 膜試料について断面 TEM 観察を行った。図 2.11(a)および(c)に示した断面 TEM 像では Cu(Ti)/誘電体層界面にコントラストが観察され、Ti 基拡散バリア層の自己形成が確認できた。図 2.11(b)および(d)に示した電子回折図形の解析から、Cu(5 at.%Ti)/Low-k1 膜試料では Ti 基拡散バリア層中の多結晶 TiC を、Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 膜試料では多結晶 TiSi を同定した。これらは Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の場合と同様の結果であった。

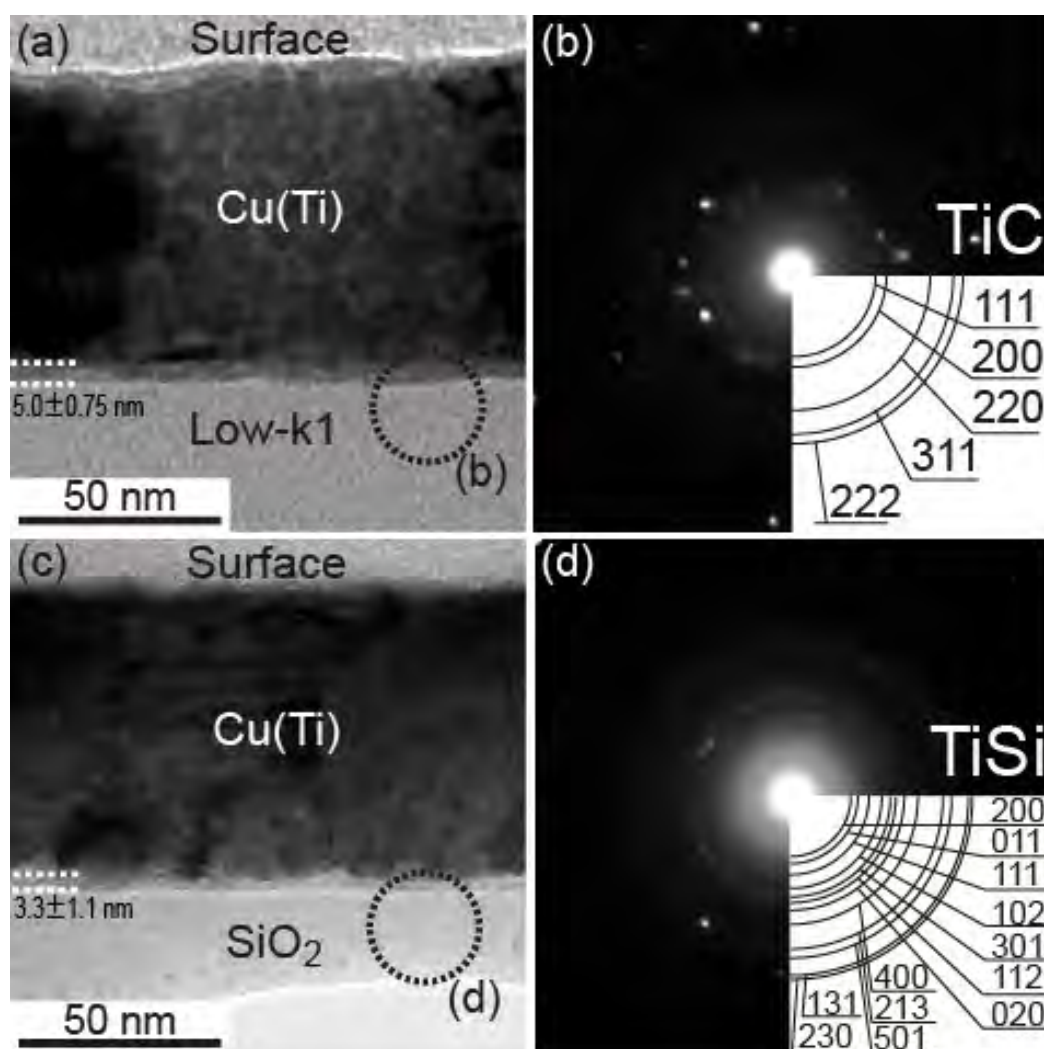


図 2.11 UHV 中において 600°C で 2 時間熱処理後の (a) Cu(5 at.%Ti)/Low-k1 試料、(c) Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 試料、の断面 TEM 像。(c) および (d) はそれぞれ (a) および (c) 中の破線部から得た電子回折図形。

本実験で作製した Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料が 2.3 で用いた Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料と同様の試料構造を有するという実験結果が得られたので、これらの試料を用いて XPS 測定を行った。まず、2.2 で説明した XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）により試料の深さ方向の分析が正しく行えるかどうか調べるため、Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料の深さ方向の元素分布を観察した。図 2.12 に XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）により得た熱処理後の Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 膜試料の深さ方向の元素分布プロファイルを示す。横軸はエッチング時間、縦軸は各元素の組成を表している。左側が試料表面側、右側に行くほど基板側の情報を表す。エッチング時間 0 秒から 3000 秒付近および 18000 秒付近から 26000 秒付近にかけて Ti のピークが観察された。これらはそれぞれ Cu(Ti)合金膜の表面および Cu(Ti)合金膜と SiO₂ 膜の界面に偏析した Ti に対応すると考えられ、RBS 測定および断面 TEM 観察の結果と同じように、XPS を用いても表面および界面への Ti の偏析が観察できることがわかった。他の試料でも同様の元素分布プロファイルが得られ、Ti 基拡散バリア層中の Ti 原子の化学状態およびそれらの深さ方向の変化が解析可能であることがわかった。

次に、Ti 基拡散バリア層の中心部の情報を示すと考えられる、Ti 組成がもっとも大きくなる深さ（エッチング時間 21600 秒付近）での XPS スペクトルを解析し、Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物を同定することとした。図 2.13(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれ Ti 基拡散バリア層中心部から得られた Ti 2p、C 1s、Si 2p、N 1s の結合エネルギー（Ti 2p = 460 eV[5, 6]、C 1s = 285 eV[5]、Si 2p = 99 eV[7, 8]、N 1s = 398 eV[9, 10]）付近の XPS スペクトルである。図 2.13(a)のように、Ti 2p のピークは化学結合シフトを示し、その様子は用いた誘電体膜によって異なった。ピークフィッティングの結果、すべての試料において Ti 基拡散バリア層中に TiO[5]、Ti₂O₃[5, 6]、TiO₂[5]の 3 種類の Ti 酸化物が存在することがわかった。断面 TEM 観察および電子回折図形の解析では Ti 酸化物の結晶は観察されなかったため、Ti 酸化物はアモルファスの状態で存在すると考えられる。それに加えて、TiC[5]、TiSi[7]、TiN[10]が存在することがわかった。TiC、TiSi、TiN のピークは TiO のピークとほぼ重なっているが、TiC、TiSi、TiN はそれぞれ図 2.13(b)、(c)、(d)からも同定することができた。図 2.13(a)と(b)から Cu(Ti)/Low-k1 と Cu(Ti)/SiCN では Ti 基拡散バリア層中に TiC が存在することがわかり、電子回折図形の解析により多結晶 TiC が同定された結果と一致した。一方、Cu(Ti)/Low-k4 でも Ti 基拡散バリア層中に TiC が存在することがわかった。Cu(Ti)/Low-k4 では電子回折図形の解析により TiC 結晶が同定されなかったため、TiC はアモルファスの状態で存在すると考えられる。図 2.13(c)から、Cu(Ti)/SiO₂ と Cu(Ti)/Low-k4 では TiSi のピ

ークが観察され、Cu(Ti)/Low-k1 と Cu(Ti)/SiCN では観察されなかった。これは Cu(Ti)/SiO₂ と Cu(Ti)/Low-k4 では電子回折図形の解析で多結晶 TiSi が同定され、Cu(Ti)/Low-k1 と Cu(Ti)/SiCN では同定されなかった結果と一致した。図 2.13(d)から、Cu(Ti)/SiCN では Ti 基拡散バリア層中に TiN が存在することがわかった。電子回折図形の解析により TiN 結晶は同定されなかったため、TiN はアモルファス状態で存在すると考えられる。

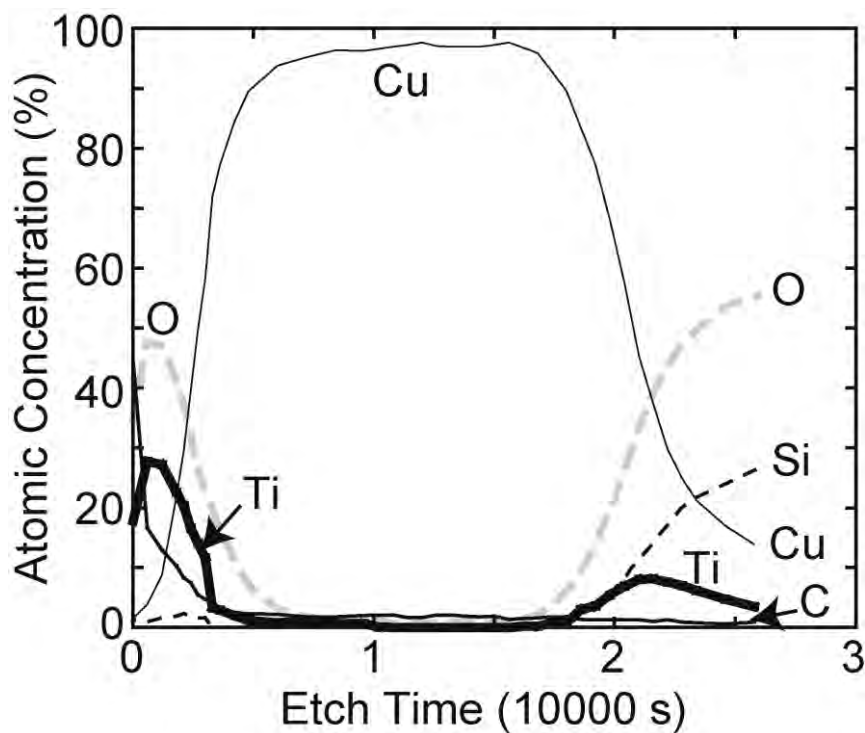


図 2.12 UHV 中において 600°C で 2 時間熱処理後の Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 試料の XPS 測定 (同時 Ar イオンエッチング) により得た深さ方向元素プロファイル。

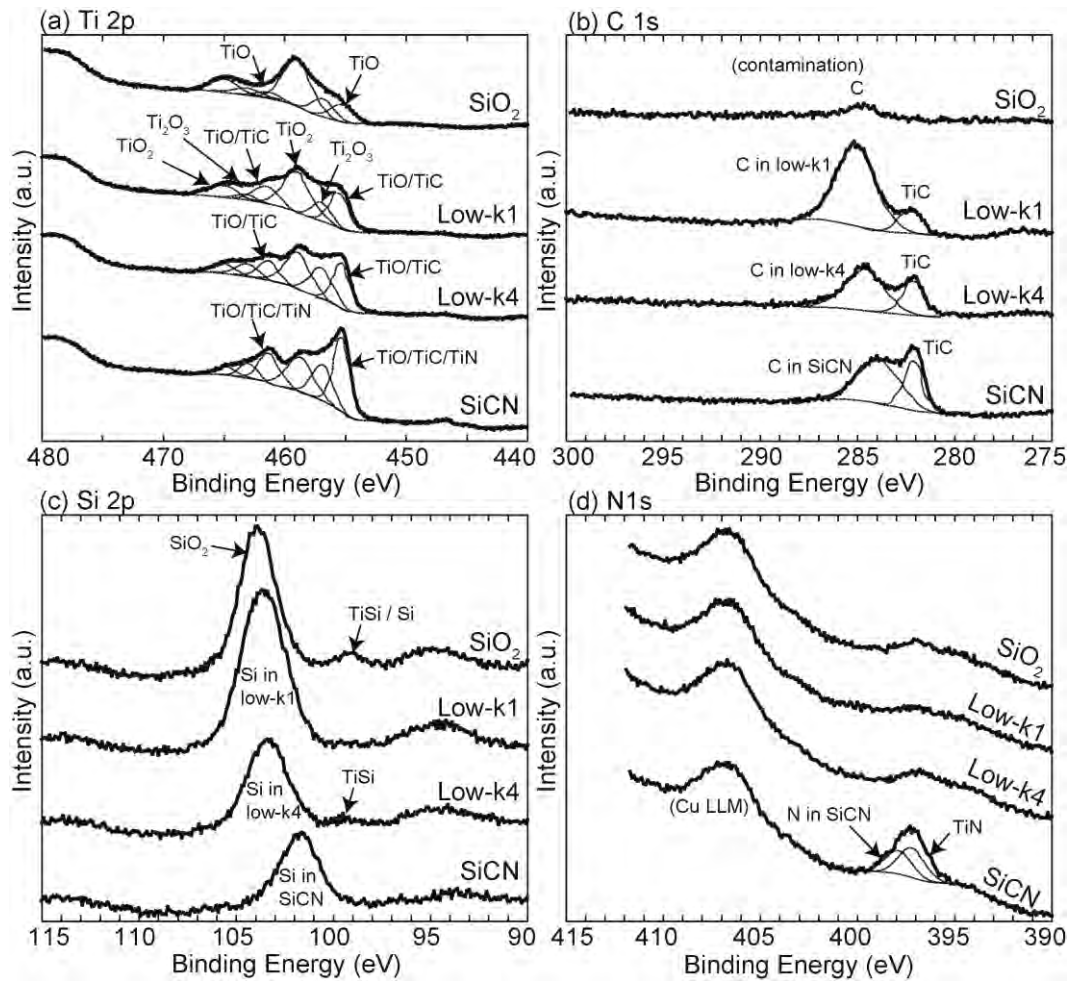


図 2.13 UHV 中において 600°C で 2 時間熱処理後の Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料における Ti 基拡散バリア層の中心部 (エッチング時間 21600 秒付近) から得た (a) Ti 2p[5, 6]、(b) C 1s[5]、(c) Si 2p[7, 8]、(d) N 1s[9, 10]、の結合エネルギー付近の XPS スペクトル。

Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物が同定できたので、それらの Ti 化合物の存在比および存在位置の解析を行った。図 2.14 は Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態の深さ方向分布を示したグラフである。横軸がエッチング時間で深さ方向の位置に対応しており、縦軸は Ti の化学状態別の存在比である。すべての試料において、Ti 基拡散バリア層中の Ti の約 50～95 %がアモルファス状態の Ti 酸化物として存在することがわかった。Ti 酸化物は Cu と誘電体膜の相互拡散を防止する十分なバリア性を持つと報告されており [11]、本プロセスは新規バリア作製プロセスとして有効であると考えられる。また、アモルファス状態の Ti 酸化物は Ti 基拡散バリア層中で誘電体層に近い側に多く存在する傾向にあることがわかった。それに対し、TiSi、TiC、TiN は Ti 基拡散バリア層中で Cu(Ti)合金膜に近い側に多く存在する傾向があった。これらの結果から、アモルファス状態の Ti 酸化物は誘電体層の直

上に連続膜として形成されていると考えられる。2.3で行った断面 TEM 観察および電子回折図形の解析でも、多結晶 TiC が形成される試料においては、fcc 構造である TiC 結晶粒の一部が、同じく fcc 構造である Cu 結晶粒と結晶学的な方位関係をもつことが観察されている (図 2.15)。これは、Ti 基拡散バリア層中の TiC の一部が Cu と接していることを示しており、本研究での XPS による微細構造解析結果を支持する傍証であると考えられる。

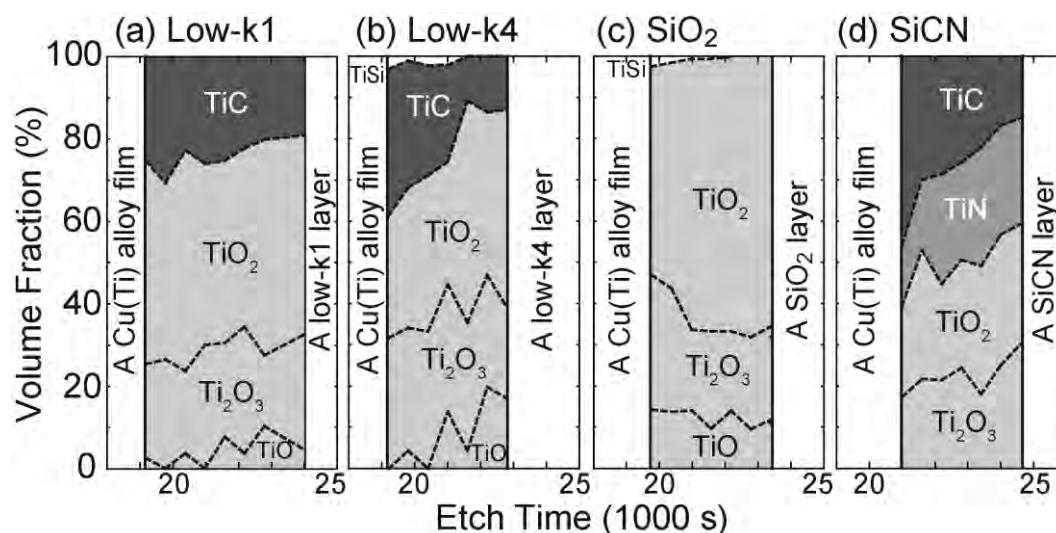


図 2.14 (a) Cu(5 at.%Ti)/Low-k1、(b) Cu(5 at.%Ti)/Low-k4、(c) Cu(5 at.%Ti)/SiO₂、(d) Cu(5 at.%Ti)/SiCN、における Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の深さ方向分布。

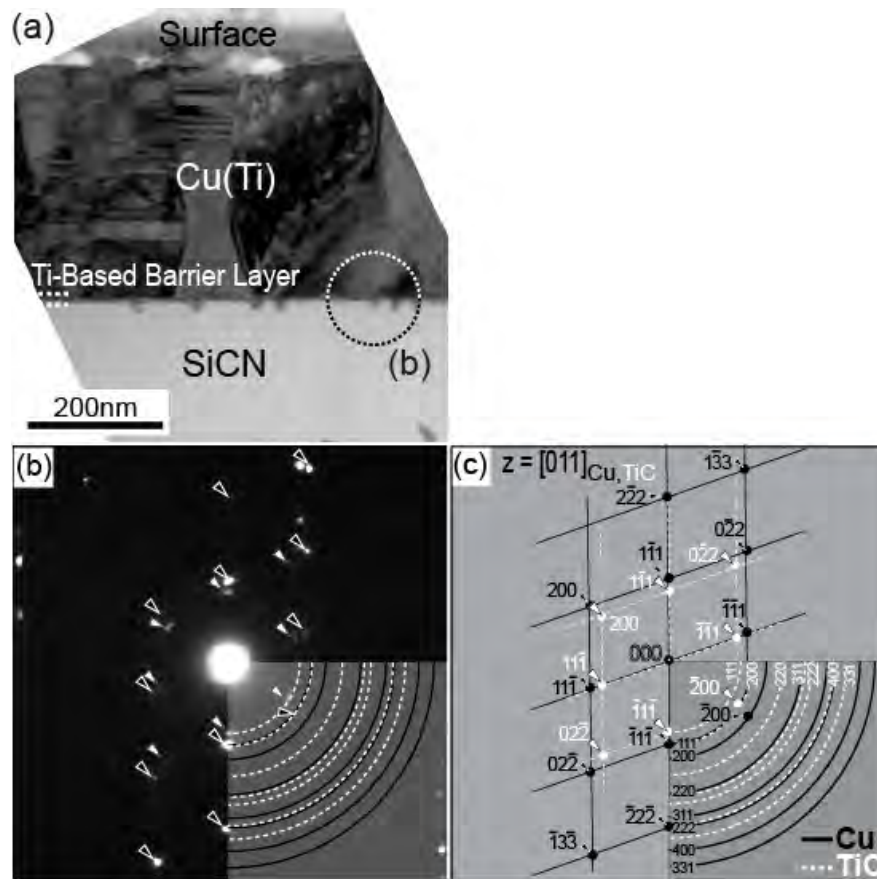


図 2.15 Ar 雰囲気中において 600°C で 2 時間熱処理後の Cu(10 at.%Ti)/SiCN 試料の (a) 断面 TEM 像、(b) 電子回折図形。(c) は (b) の電子回折図形の指数付けを示した図。 $(1\bar{1}1)_{\text{TiC}} // (1\bar{1}1)_{\text{Cu}}$ かつ $[011]_{\text{TiC}} // [011]_{\text{Cu}}$ の方位関係が観察された。

2.5 Ti 基拡散バリア層の微細構造とその決定因子

2.3 および 2.4 の結果から明らかになった熱処理後の Cu(Ti)/誘電体膜試料の断面構造を図 2.16 にまとめ、Ti 基拡散バリア層のバリア性発現機構について考察する。すべての試料において、Cu(Ti)合金膜の表面および Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面に Ti が偏析した。界面では Ti と誘電体膜が反応して Ti 基拡散バリア層が自己形成し、表面では Ti が雰囲気中の酸素と反応して Ti 酸化物が形成された。SiO₂ 膜上では Ti 基拡散バリア層中にアモルファス状態の Ti 酸化物と TiSi 多結晶が形成された(図 2.16(a))。Low-k4 膜上ではそれらに加えてアモルファス状態の TiC が形成された(図 2.16(b))。Low-k1 膜上では Ti 基拡散バリア層中にアモルファス状態の Ti 酸化物と TiC 多結晶が形成された(図 2.16(c))。SiCN 膜上ではそれらに加えてアモルファス状態の TiN が形成された (図 2.16(d))。すべての試料において、Ti 基拡散バリア層中の Ti は大部分 (約 50~95 %) がアモルファス状態の Ti 酸化物だった。また、アモルファス状態の Ti 酸化物は Ti 基拡散バリア層中で誘電体層に近い側に多く存在する傾向にあることがわかった。それに対し、TiSi、TiC、TiN は Ti 基拡散バリア層中で Cu(Ti)合金膜に近い側に多く存在する傾向があった。これらの結果から、アモルファス状態の Ti 酸化物は誘電体膜の直上に連続膜として存在していると考えられる。一般にアモルファス物質中では多結晶物質中に比べて原子の拡散が起こりにくいといわれている。これはアモルファス物質中には結晶粒界のような拡散経路がないためであると考えられている。Ti 基拡散バリア層中ではアモルファス状態の Ti 酸化物が連続膜として存在しているため、高いバリア性を持つことが期待される。

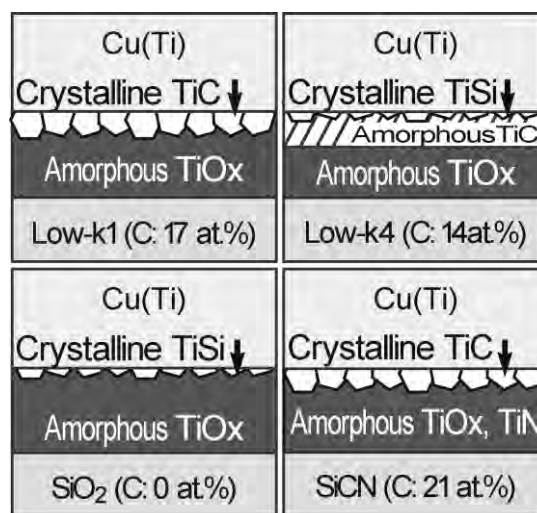


図 2.16 熱処理後の (a)Cu(Ti)/Low-k1、(b)Cu(Ti)/Low-k4、(c)Cu(Ti)/SiO₂、(d)Cu(Ti)/SiCN、の断面模式図。

次に、表 2.3 のように Ti 基拡散バリア層中の結晶相として TiC 多結晶が形成された試料と TiSi 多結晶が形成された試料にわかれた理由について考察する。まず、表 2.4 に示すように TiC、TiSi、TiN（いずれも結晶相）の標準生成エンタルピー変化はそれぞれ -184.5 kJ/mol[12]、 -142.8 kJ/mol[13]、 -336 kJ/mol[12]であり、一般的には TiC の方が TiSi よりも、TiN の方が TiC よりもそれぞれ優先的に形成されると考えられる。しかし本実験では C を含む Low-k4 膜上の Ti 基拡散バリア層中にアモルファス TiC だけでなく TiSi 多結晶が形成され(図 2.16(b))、N を含む SiCN 膜上のバリア層中にアモルファス TiN だけでなく TiC 多結晶が形成された(図 2.16(c))。これは標準生成エンタルピー変化の値からは説明できず、Ti と誘電体膜の反応が Ti と C や Ti と Si などの単純な 2 元系の熱力学で支配されているわけではないことが示唆された。そこで以下の議論では誘電体膜中の種々の元素を含めた多元系の熱力学を考察する。誘電体膜の Si 組成に着目すると、Low-k4 膜よりも SiCO 膜のほうが Si 組成が大きいにもかかわらず、SiCO 膜上では TiSi ではなく TiC 多結晶が形成された。また Low-k4 膜と Low-k1、Low-k2 膜は Si 組成がほぼ同じであるにもかかわらず、Low-k4 膜上では TiSi 多結晶が形成されたのに対して、Low-k1、Low-k2 膜上では TiSi ではなく TiC 多結晶が形成された。これらの結果から、誘電体膜の Si 組成は Ti 基拡散バリア層中の反応生成物の決定には寄与しないと考えられる。次に、C 組成に着目すると、Low-k4 膜の C 組成が 14 at.%であるのに対して、SiCO、SiCN、Low-k1、Low-k2 膜の C 組成は 17 at.%以上であり、TiSi 多結晶が形成されたか TiC 多結晶が形成されたかの違いと一致した。これは C を含まない SiO₂ 膜上で TiSi 多結晶が形成された結果とも一致する。このことから、Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相は多元系の状態図に従って決定し、特に誘電体膜の C 組成の影響を強く受けることが示唆された。つまり誘電体膜の C 組成が 17 at.%以上の場合には TiC 多結晶が形成され、TiSi 多結晶や TiN 多結晶は形成されない。一方、C 組成が 14 at.%以下の Low-k4 膜上では TiC は形成されたが結晶化せず、TiSi 多結晶が形成される。C が含まれない SiO₂ 膜上では TiSi 多結晶が形成される。すべての元素を含む多元系の状態図を得ることは困難であるが、本節の考察の妥当性を示すため、既知の 3 元系の状態図を用いて定性的に説明する。図 2.17 は 900°Cにおける Ti、C、Si の 3 元系状態図である[14]。この状態図から、平衡状態では TiSi と TiC は共存できないことがわかる。また、TiC は他の Ti 化合物との共存を許せば全 C 組成にわたって存在可能であるのに対し、TiSi は C 組成が小さい領域でのみ存在可能である。これらは、誘電体膜の C 組成が 17 at.%以上の場合には Ti 基拡散バリア層中に TiC 多結晶が形成され 14 at.%以下の場合には TiSi 多結晶が形

成された実験結果と同じ傾向であり、多元系の状態図においても TiSi と TiC のどちらが形成されるかを決定する C 組成の閾値が存在することを示唆している。以上より、Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物結晶相は多元系の状態図に従い、誘電体膜の C 組成により決定されると結論した。

表 2.4 種々の Ti 化合物（結晶相）の標準生成エンタルピー変化。

化合物	TiC [12]	TiSi [13]	TiO ₂ [12]	TiN [12]
標準生成エンタルピー変化 (kJ/mol)	-184.5	-142.8	-943.5	-336

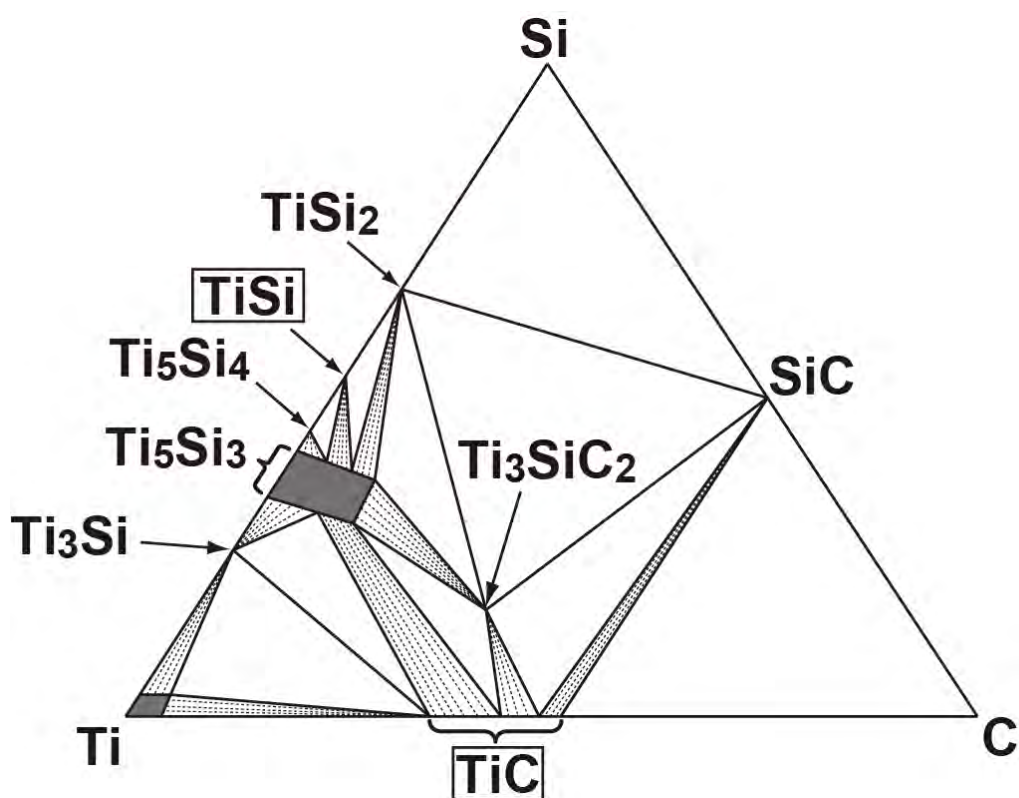


図 2.17 900°Cにおける Si-Ti-C 三元系状態図[14]。

2.6 結言

本章では Ti 基拡散バリア層自己形成法が実デバイスに用いられる種々の誘電体膜に適用できることを実証した。また、自己形成された Ti 基拡散バリア層の微細構造を決定し、バリア性発現機構を提案するとともに、Ti 化合物の決定機構を明らかにした。本章で明らかにした事項をまとめると主に以下の 3 つである。

- (1) Ti 基拡散バリア層自己形成法は実デバイスに用いられる種々の誘電体膜上に適用可能であることを実証した。
- (2) Ti 基拡散バリア層中の Ti は大部分がアモルファス状態の Ti 酸化物だった。一方、Ti 基拡散バリア層中に形成される比較的少量の Ti 化合物結晶相は誘電体膜の C 組成によって決定され、誘電体膜の C 組成が 17 at.% 以上の場合には TiC 多結晶が形成され、14 at.% 以下では TiSi 多結晶が形成されるとまとめることができた。
- (3) アモルファス状態の Ti 酸化物は Ti 基拡散バリア層中で誘電体膜に近い側に多く存在する傾向があるのに対し、TiSi、TiC、TiN は Ti 基拡散バリア層中で Cu(Ti)合金膜に近い側に多く存在する傾向があった。アモルファス状態の Ti 酸化物は誘電体膜の直上に連続膜として存在していると考えられ、このことにより Ti 基拡散バリア層は高いバリア性を発現することが期待される。

参考文献

- [1] S. Tsukimoto, T. Morita, M. Moriyama, K. Ito, M. Murakami, J. Electron. Mater., 34, 592 (2005)
- [2] S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Ito, M. Murakami, J. Electron. Mater., 36, 258 (2007)
- [3] K. Ito, S. Tsukimoto, T. Kabe, K. Tada, M. Murakami, 36, 606 (2007)
- [4] K. Ito, S. Tsukimoto, M. Murakami, Jpn. J. Appl. Phys., 46, 1942 (2007)
- [5] A. A. Galuska, J. C. Uht, N. Marquez, J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 110 (1988)
- [6] W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer, G. Rocker, Surf. Sci., 139, 333 (1984)
- [7] C. Palacio, A. Arranz, Surf. Sci., 578, 71 (2005)
- [8] F. Karadas, G. Ertas, S. Suzer, J. Phys. Chem. B, 108, 1515 (2004)
- [9] G. M. Ingo, N. Zacchetti, D. della Sala, C. Couluzza, J. Vac. Sci. Technol. A, 7, 3048 (1989)
- [10] B. J. Burrow, A. E. Morgan, R. C. Ellwanger, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 2463 (1986)
- [11] C. J. Liu, J. S. Chen, Appl. Phys. Lett., 80, 2678 (2002)
- [12] 日本金属学会編: 金属データブック, 東京, 丸善 (2004) pp. 101
- [13] D. G. Archer, R. J. Kematich, C. E. Myers, S. Agarwal, E. J. Cotts, J. Chem. Eng. Data, 44, 167 (1999)
- [14] S. Gorsse, Y. Le Petitcorps, Composites A, 29A, 1221 (1998)

第3章 Ti 基拡散バリア層自己形成機構の解明

3.1 緒言

第2章の実験により、実デバイスに用いられる種々の誘電体膜上でも Ti 基拡散バリア層が自己形成されることが確認され、その微細構造や Ti 化合物形成の誘電体膜 C 組成依存性が明らかとなった。しかし、Ti 基拡散バリア層自己形成反応の速度や活性化エネルギーなど定量的な解析は行っておらず、詳細な反応機構は不明である。そのため本章では第2章と同じ誘電体膜を用いて Ti 基拡散バリア層自己形成反応の機構を解明するための定量的実験を行った。

熱処理による Ti 基拡散バリア層自己形成反応は熱活性化過程を経ると考えられる。また、一般的に化学反応における反応生成物の物質量 n は熱処理時間 t のべき乗に比例して増大すると考えられるため、以下のような関係式を仮定した。

$$n = Z \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot t^m \quad (3.1)$$

ここで R は気体定数、 T は反応温度、 E は Ti 基拡散バリア層形成反応の活性化エネルギーである。 m は反応時間 t のべき指数であり、反応の律速機構の違いにより変化する。一般に典型的な異種固体界面反応の律速機構を考えると、界面反応律速の場合は $m = 1$ 、粒内拡散律速の場合は $m = 0.5$ 、粒界拡散律速の場合は $m = 0.25$ になるという理論がある[1, 2]。係数 Z は反応温度が無限大のときの反応速度に相当する[2]。これは温度に依存せず、反応物が供給される経路（拡散経路）や反応物自身の分子構造など試料の幾何学的形状を反映する因子であり、反応物同士が空間的に衝突して反応が起こる頻度を表す。本章の実験では熱処理時間 t と熱処理温度 T を変化させ、誘電体膜と反応した Ti の物質量 n を測定することで、反応の時間依存性 m 、活性化エネルギー E および係数 Z を算出し、その誘電体膜依存性を調べることで、総合的に反応機構を解明することとした。

3.2 実験方法

3.2.1 Cu(Ti)合金膜の成膜方法、初期 Ti 組成および膜厚

Ti 基拡散バリア層形成反応を定量的に調査するにあたっては、反応が進行している途中の状態を観察し反応速度や活性化エネルギーなどを測定する必要がある。ここで Cu(Ti)合金膜中の Ti 量が少なすぎる場合、Ti 基拡散バリア層形成によって合金膜中の Ti が消費されて減少し、Ti の供給が停滞して反応が減速してしまい反応速度や活性化エネルギーを適切に測定できない恐れがある。そこで Cu(Ti)合金膜中の Ti 濃度を変化させ Ti 基拡散バリア層形成反応に供給される Ti の物質移動の変化を調べ、反応が適切に進行する条件を探索することとした。基板は 2.2.1 で説明したものと同一のものを使用し、同じ方法で洗浄した。Cu(Ti)合金膜は 2.2.2 と同様の RF マグネトロンスパッタリング法で成膜した。Cu(Ti)合金膜の熱処理前の初期 Ti 組成は約 1 at.%、約 5 at.%、約 10 at.%とした。Cu(Ti)合金膜の膜厚は約 400 nm とした。

3.2.2 熱処理

Ti 基拡散バリア層形成反応を定量的に議論するためには、Cu(Ti)合金膜表面での Ti と熱処理雰囲気中の酸素との反応を抑制し、Ti と誘電体膜のみが反応するようにする必要がある。そのため本実験では熱処理を UHV 中で行った。具体的な UHV 熱処理の方法は 2.2.4 で述べたとおりである。本実験では反応の時間依存性と温度依存性を調べるため、熱処理時間を 2～72 時間、熱処理温度を 400℃～650℃と変化させ熱処理した。

3.2.3 評価方法

3.2.3.1 電気抵抗率測定

Ti 基拡散バリア層の形成に伴う Cu(Ti)合金膜中の Ti 原子の減少を観察するため、東陽テクニカ社製 ResiTest8300 を用いて van der Pauw 法[3]により Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率測定を行った。測定は大気中かつ室温で行った。van der Pauw 法の詳細を以下に説明する。図 3.1 のように、薄膜の周辺部分に 4 か所のコンタクト（反時計回りにコンタクト 1, 2, 3, 4 とする）を取り、まずコンタクト 1 と 2 の間に電流 I_{12} を流し、コンタクト 3 と 4 の間の電位差 V_{43} を測定する。これらの測定値から $R_A = V_{43}/I_{12}$ を求める。同様にして $R_B = V_{14}/I_{23}$ を求める。このようにして得た R_A と R_B を用い、van der Pauw 方程式

$$\exp\left(-\pi \frac{R_A}{R_S}\right) + \exp\left(-\pi \frac{R_B}{R_S}\right) = 1 \quad (3.2)$$

を解くことにより薄膜のシート抵抗 R_S を得る。本実験ではこの方法で得たシート抵抗に薄膜の膜厚を乗じることにより薄膜の電気抵抗率を得た。

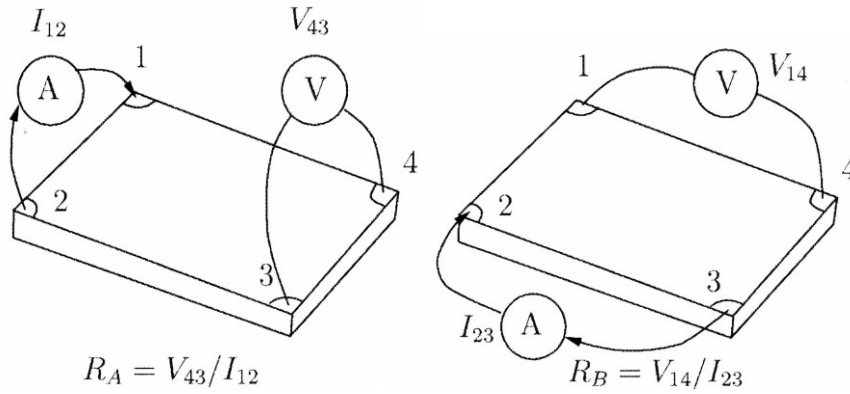


図 3.1 van der Pauw 法の模式図。

3.2.3.2 RBS 法およびその他の評価方法

試料内部に形成された反応層の定量分析には通常 TEM などの破壊検査法を用いて直接観察するのが一般的であるが、本研究では多数の試料を用いて Ti 基拡散バリア層自己形成反応を系統的に評価するため、RBS 法による非破壊評価法を用いた。RBS 法を用いることによって試料を非破壊で定量的に評価できる利点があるのに加え、試料作製に時間がかからないので、多くの試料を用いて系統的な評価ができる。しかし、理論的には RBS 法によって試料内部の物質移動を定量的に評価できるが、実際にその評価を行った報告は少ない。そこで、RBS 法により適切に Ti 基拡散バリア層形成反応を定量測定できるかどうか検証するため、Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率測定および断面 TEM 観察を併用した。RBS 法の原理および解析方法の詳細は補章 A に記述した。断面 TEM 観察の具体的方法は 2.2.5.2 と同様である。

3.3 RBS 法による Ti 基拡散バリア層自己形成反応の定量評価の妥当性検証

第 2 章では Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の 600°C 熱処理後の界面反応生成物を同定し、その誘電体膜 C 組成依存性を明らかにした。しかし、初期 Ti 組成と熱処理温度が異なる場合にその依存性がどう変化するか明らかでないため、400°C、UHV 熱処理後の Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料について断面 TEM 観察を行った。図 3.2(a) ~ (d) に 400°C、UHV 熱処理後の Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料の断面 TEM 観察結果を示す。図 3.2(a) は断面 TEM 観察から得られた Ti 基拡散バリア層の厚さ d の熱処理時間依存性であり、図 3.2(b) ~ (d) は 24 時間熱処理後の試料の断面 TEM 明視野像および電子回折図形である。図 3.2(a) に示したように、熱処理時間の増加とともに Ti 基拡散バリア層の厚さは増加した。また、第 2 章の実験結果と同様、SiO₂ 膜を用いた場合には Ti 基拡散バリア層中に TiSi 多結晶が形成され、SiCO および Low-k1 膜を用いた場合には TiC 多結晶が形成された。以上より、初期 Ti 組成 1 at.% かつ熱処理温度 400°C の場合でも、前章の実験と同様の反応生成物が形成されることが確認された。

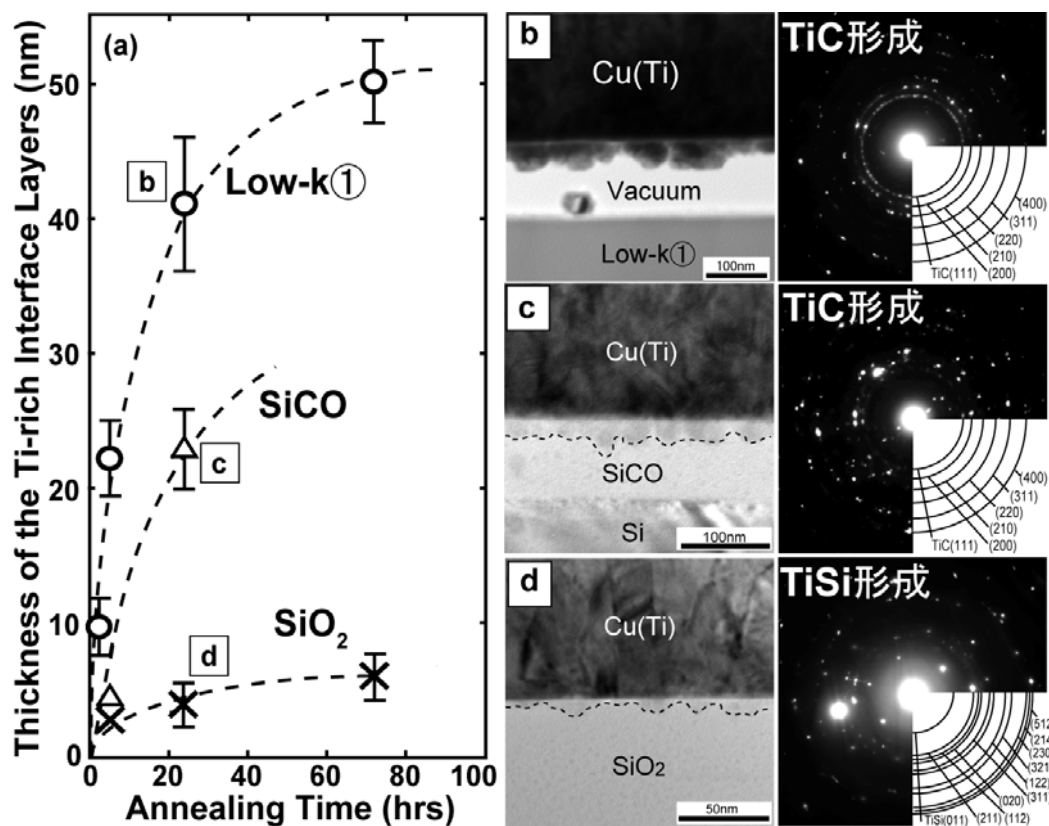


図 3.2 (a)Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料の 400°C、UHV 熱処理における Ti 基拡散バリア層厚さの熱処理時間依存性。(b)~(d)は 24 時間熱処理後の試料の断面 TEM 像および電子回折図形。

次に、UHV 熱処理によって Ti と誘電体膜の反応のみが進行し、合金膜表面での Ti 酸化物層の形成が抑制されるかどうかを検討するため、RBS 法によって試料の深さ方向の元素分布を測定した。それと同時に、熱処理条件の変化による界面への Ti 偏析量の変化を RBS によって測定できるかどうかを検討した。図 3.3 は Cu(Ti)/Low-k1 試料の熱処理前および UHV 熱処理後の RBS スペクトルである。上段は熱処理温度を 400°C に固定して熱処理時間を変化させた試料、下段は熱処理時間を 2 時間に固定して熱処理温度を変化させた試料の RBS スペクトルである。熱処理前には 600 チャンネル付近から 800 チャンネル付近にかけて Cu のピークが観察され、それに重なるように 550 チャンネル付近から 750 チャンネル付近にかけて Ti のピークが観察された。これらはそれぞれ Cu(Ti)合金膜中の Cu と Ti に対応している。これらのピーク形状から、熱処理前にはどの誘電体膜を用いた場合でも Cu と Ti の均一な固溶体が形成されていることがわかった。なお、400 チャンネル付近以下に現れているピークは、基板の Si のピークと誘電体膜中の軽元素 (C, O) のピークが重なったものである。一方、熱処理後には 550 チャンネル付近に Ti のピークが観察された。これは熱処理後に Cu(Ti)合金膜の界面に Ti が偏析したことを示している。Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面で Ti 基拡散バリア層が形成されたと考えられる。それに対し、Cu(Ti)合金膜の表面に Ti が偏析した場合に観察される 750 チャンネル付近の Ti ピークが観察されず、UHV 熱処理により Cu(Ti)合金膜表面での Ti 酸化物層の形成が抑制されたと考えられる。また、界面 Ti ピークの大きさに注目すると、初期 Ti 組成が 1 at.%, 5 at.%, 10 at.% のいずれの場合にも、熱処理時間と熱処理温度の増加とともに界面 Ti ピークの大きさは増大し、熱処理条件の違いによる界面 Ti 偏析量の違いを観察できることがわかった。Low-k1 以外の誘電体膜を用いた場合にも同様のスペクトルが得られた。以上より、UHV 熱処理によって Ti と誘電体膜の反応のみが進行しその反応の差異を RBS によって測定できると結論し、界面 Ti ピーク面積 A をフィッティングにより求めた。図 3.4 に 400°C で 2 時間熱処理後の Cu(Ti)/Low-k1 試料の RBS スペクトルの界面 Ti ピーク付近の典型的なフィッティング結果を示す。フィッティングの詳細は補章 A に記述した。いずれの試料でもフィッティングの妥当性を示す S は 1.3 以下であり、フィッティング関数は測定値によく一致していた。他の試料でも同様のフィッティング結果が得られた。今後の議論ではこのようにフィッティングで決定した界面 Ti ピーク面積 A を用いて界面に偏析した Ti の物質質量 n を算出した。

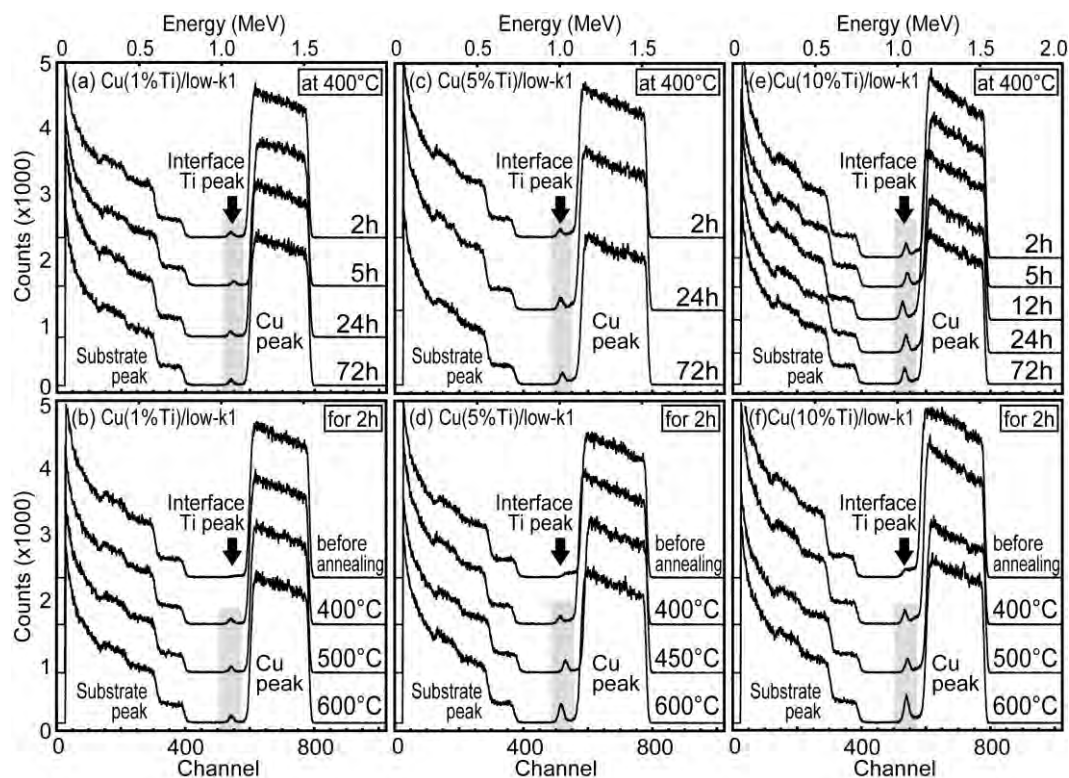


図 3.3 (a)(b)Cu(1 at.%Ti)/Low-k1、(c)(d)Cu(5 at.%Ti)/Low-k1、(e)(f)Cu(10 at.%Ti)/Low-k1、の熱処理前および UHV 熱処理後の RBS スペクトル。(a)(c)(e) は熱処理温度 400°C のときの熱処理依存性、(b)(d)(f) は熱処理時間 2 時間のときの熱処理温度依存性を示す。

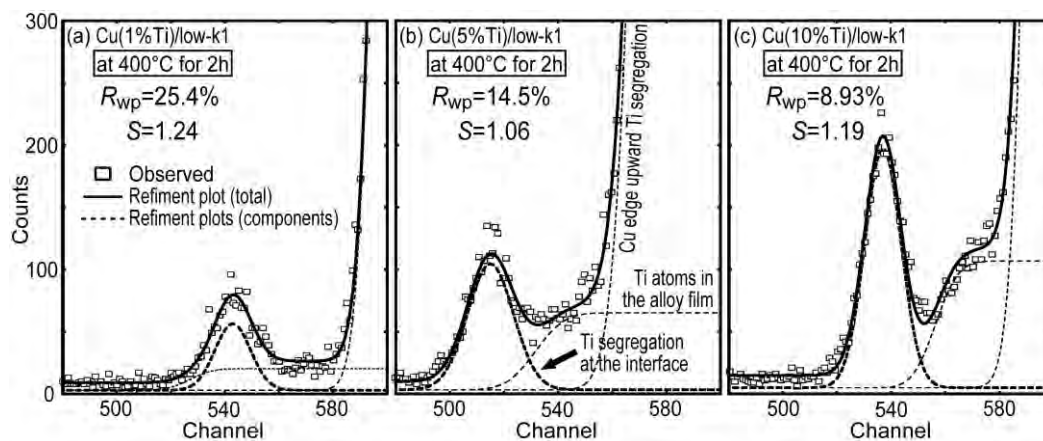


図 3.4 UHV 中において 400°C で 2 時間熱処理後の (a)Cu(1 at.%Ti)/Low-k1、(b)Cu(5 at.%Ti)/Low-k1、(c)Cu(10 at.%Ti)/Low-k1、の RBS スペクトルのフィッティング結果。

RBS 法で求めた界面 Ti 偏析量 n の詳細な解析を行う前に、簡易な方法で Ti 基拡散バリア層自己形成反応を観察するため、Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率測定を行った。図 3.5 に熱処理温度 400°C のときの電気抵抗率の熱処理時間依存性、図 3.6 に熱処理時間 2 時間のときの電気抵抗率の熱処理温度依存性を示す。熱処理前に比べて熱処理後に Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率は大幅に低減した。これは熱処理によって Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面に Ti が偏析し、合金膜中の Ti 量が減少したことによってキャリア電子の不純物散乱が減少したためだと考えられる。熱処理後の電気抵抗率に注目すると、熱処理時間と熱処理温度の増加とともに電気抵抗率は減少した。これは熱処理時間と熱処理温度を変化させて電気抵抗率を測定することにより Cu(Ti)合金膜中の Ti 量減少の様子を観察できることを示唆している。

純金属のバルク電気抵抗率を ρ_0 、キャリアの不純物散乱による電気抵抗率の増分を ρ_i とし、粒界散乱や表面散乱を無視すると、純金属に合金元素を添加したとき合金の抵抗率 ρ はマティーンセンの法則により次のように表せる[4]。

$$\rho = \rho_0 + \rho_i$$

ノルトハイムの法則[5]によれば、合金元素の組成が小さい場合、 ρ_i は合金元素の組成 x に比例し、

$$\rho_i = \varepsilon x$$

となる。ここで、 ε は合金元素の組成 1 (= 100 at.%) あたりの合金の電気抵抗率の増分を表した比例定数であり、金属の場合 $10^{-4} \mu\Omega\text{cm}$ 程度である。この法則を本実験に適用すると、もし電気抵抗率の減少が不純物散乱の減少のみによるものなら、Cu(Ti)合金膜中の Ti の減少量 n (つまり界面への Ti 偏析量) と Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率 ρ の関係は

$$\rho = \rho_0 + \varepsilon x = \rho_0 + \varepsilon \left(x_0 - \frac{n}{N_0} \right) = \rho_{as} - \varepsilon \frac{n}{N_0}$$

となり、Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率 ρ は n に比例する。ここで x_0 は熱処理前の Cu(Ti)合金膜の初期 Ti 組成 (0.01、0.05、0.1)、 N_0 は Cu(Ti)合金膜中の全物質量、 $\rho_{as} = \rho_0 + \varepsilon x_0$ は熱処理前の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率である。また、この式から

$$n = (\rho_{as} - \rho) \frac{\varepsilon}{N_0}$$

が得られる。つまり電気抵抗率の減少量 ($\rho_{as} - \rho$) を測定することにより n を観察できる。しかし実際には電気抵抗率の減少は不純物散乱の減少のみではなく、結晶粒成長による粒界散乱の減少などにも依存するため、あくまでも定性的な観察であることには注意しなければ

ばならない。これらの手掛かりから、Ti 基拡散バリア層形成反応の挙動について定性的に考察する。まず、図 3.5 の熱処理時間依存性について述べる。用いた誘電体膜の違いによって Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率の減少速度が異なることがわかった。これは誘電体膜の違いによって Ti 基拡散バリア層形成反応の速度が異なることを示唆している。次に、図 3.6 の電気抵抗率の温度依存性について述べる。図 3.6(a)に示した Cu(1 at.%Ti)合金膜の試料では誘電体膜の違いによらず電気抵抗率の温度依存性はほぼ同じように見えるが、図 3.6(b)と(c)に示した Cu(5 at.%Ti)と Cu(10 at.%Ti)合金膜の試料では、誘電体膜の違いによって電気抵抗率の温度依存性が異なった。そこで図 3.6(b)と(c)のみに注目すると、本実験で測定できた試料の中では、熱処理温度の違いによる電気抵抗率の差異が最も大きかったのは Cu(Ti)/SiO₂ 試料であり、続いて Cu(Ti)/SiCN、Cu(Ti)/SiCO 試料の順で、Cu(Ti)/Low-k1 試料では電気抵抗率の差異が最も小さかった。これは、誘電体膜の違いによって Ti 基拡散バリア層形成反応速度の温度依存性が異なることを示唆しており、つまり Ti 基拡散バリア層形成反応の（見かけの）活性化エネルギーが誘電体膜によって異なることを示唆している。今回測定できた試料の中では、Ti 基拡散バリア層形成反応の活性化エネルギーは Cu(Ti)/SiO₂ 試料で最も大きく、続いて Cu(Ti)/SiCN、Cu(Ti)/SiCO 試料の順で、Cu(Ti)/Low-k1 試料で最も小さいと推定できる。

RBS 法によって得られた n の値が妥当かどうかを検討するため、 n と断面 TEM 観察から求めた Ti 基拡散バリア層厚さ d および Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率の減少量($\rho_{as} - \rho$)を比較した。図 3.7(a)、(b)、(c)にそれぞれ 400°C で UHV 熱処理後の Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料についての n 、 d 、($\rho_{as} - \rho$)の熱処理時間依存性を示す。図 3.7(a)、(b)、(c)を比較すると Ti 基拡散バリア層形成反応速度はいずれの測定法でも Cu(Ti)/Low-k1 試料で最も速く、次に Cu(Ti)/SiCO および Cu(Ti)/SiO₂ 試料で、Cu(Ti)/SiO₂ 試料では最も遅かった。以上より、RBS 法で求めた n の値は妥当であり、RBS 法を用いても Ti 基拡散バリア層形成反応の様子が定量的に観察できることが示された。

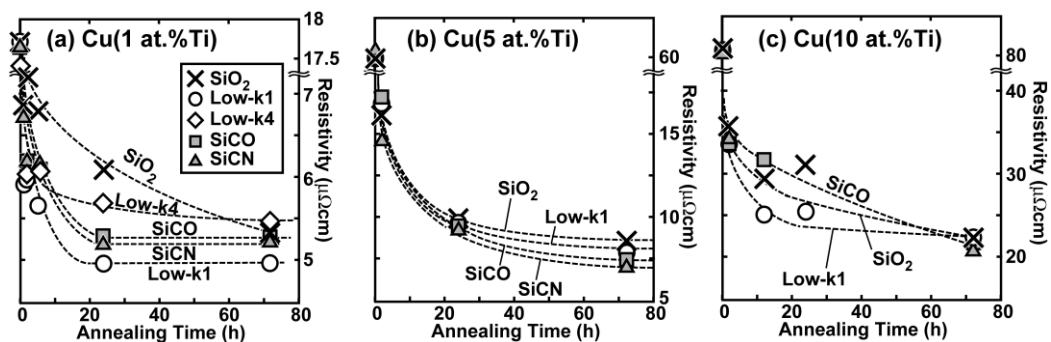


図 3.5 (a)Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料、(b)Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料、(c)Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料、の 400°C、UHV 熱処理後の合金膜の電気抵抗率の熱処理時間依存性。

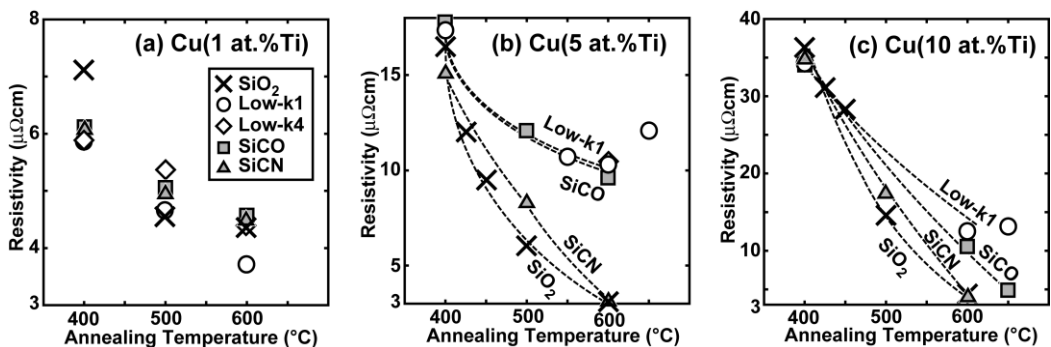


図 3.6 (a)Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料、(b)Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料、(c)Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料、の 2 時間、UHV 熱処理後の合金膜の電気抵抗率の熱処理温度依存性。

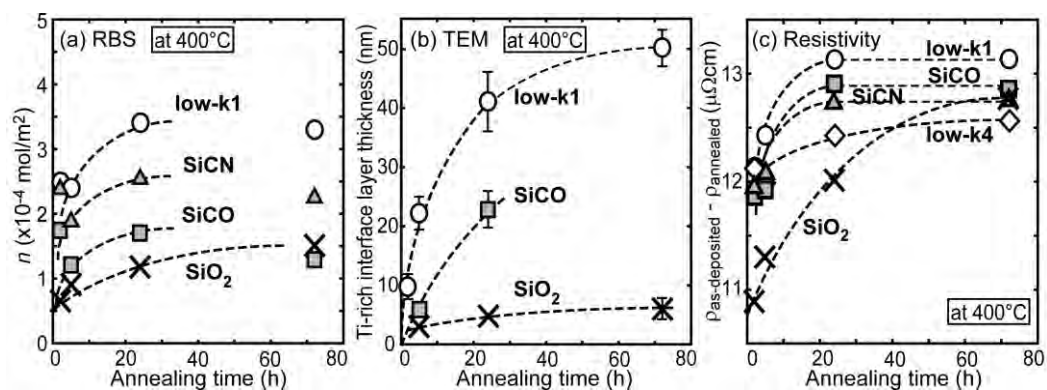


図 3.7 UHV 中において 400°C で熱処理した Cu(1 at. %Ti)/誘電体膜試料について (a)RBS 測定、(b)断面 TEM 観察 (図 3.2(a)再掲)、(c)抵抗率測定、によって観察した Ti 基拡散バリア層形成反応の時間依存性。

3.4 Ti 基拡散バリア層形成反応速度を規定するパラメータ(m 、 E 、 Z)の測定

RBS 法で求めた n の値が妥当であることが示されたため、 n の値を系統的に比較して検討した。まず Cu(Ti)合金膜中の初期 Ti 濃度によって比較した。図 3.8(a)、(b)、(c)はそれぞれ 400°C で熱処理後の Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料、Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料、Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料についての n の熱処理時間依存性である。図 3.8(a)に示す Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料の n の値は図 3.8(b)と(c)に示す Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料と Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の n の値よりも小さかった。そして Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料と Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料の n の値はほぼ同じであった。Cu(Ti)合金膜中の初期 Ti 組成が 1 at.%の場合には Ti 基拡散バリア層形成反応によって Cu(Ti)合金膜中の Ti が消費されて枯渇したため反応の進行が停滞して n の値が小さくなったと考えられる。一方、初期 Ti 組成が 5 at.%以上の場合には Cu(Ti)合金膜中に Ti が十分に存在するため Ti 基拡散バリア層形成反応によって Ti がある程度減少しても反応が減速せずに進行したと考えられる。以上より、今回の実験条件の中で Ti 基拡散バリア層形成反応を定量的に議論するためには反応が減速せずに進行するように、Cu(Ti)合金膜中の初期 Ti 組成が 5 at.%以上の試料を用いなければならないことがわかった。

上記の結論に基づき、Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料と Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料を用いて Ti 基拡散バリア層形成反応速度を規定するパラメータを算出した。図 3.9 は図 3.8 を両対数グラフにしたものである。 $\log n$ は $\log t$ に比例して増加し、直線関係を示した。これにより、 n は t のべき乗に比例することが示された。図 3.9(b)と(c)に示す Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料および Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料について、直線はすべての試料でほぼ同じ傾きであり、 t のべき乗の指数 m としておよそ 0.15 という値が得られた。この $m = 0.15$ というからはバリア層形成の律速因子は特定できなかったが、少なくともすべての試料について $m = 0.15$ という定数が得られたので、Ti 基拡散バリア層形成反応の時間依存性は同じであり、その機構は誘電体膜によらず同じであることが示唆された。これについては次節で詳しく述べる。

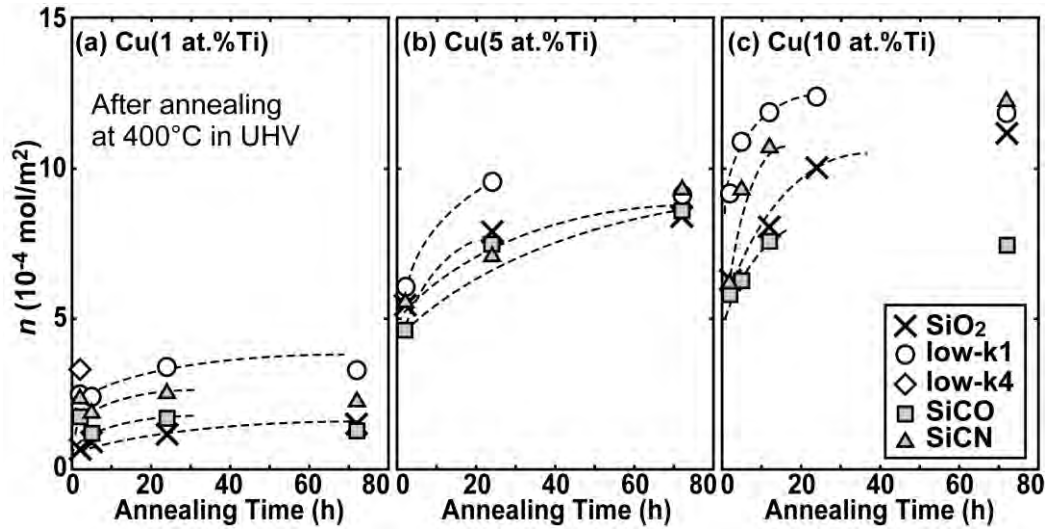


図 3.8 (a)Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料、(b)Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料、(c)Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料、の 400℃、UHV 熱処理後の n の熱処理時間依存性。

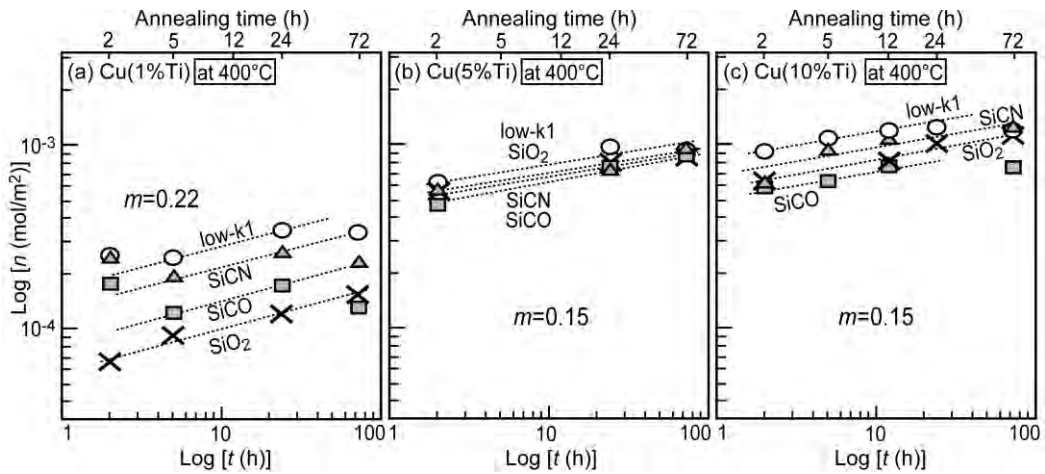


図 3.9 (a)Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料、(b)Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料、(c)Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料、の 400℃、UHV 熱処理後の n の熱処理時間依存性 (両対数)。

次に、Ti 基拡散バリア層形成反応の活性化エネルギー E および係数 Z を算出した。図 3.10 は 2 時間熱処理後の Cu(Ti)/誘電体膜試料について $1/T$ と $\log n$ の関係を表したアレニウスプロットである。これらは直線関係を示し、この反応が式 3.1 に従う熱活性化過程を経ることが示された。しかし、図 3.10(a)に示す Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料のアレニウスプロットは図 3.10(b)と(c)に示す Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料と Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料のアレニウスプロットに比べて $\log n$ の値が小さく直線の傾きも小さかった。先に述べたように、Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料の場合には Ti 基拡散バリア層形成反応の進行とともに Cu(Ti)合金膜中の Ti の減少が顕著になるため、反応の定量的な議論はできないと考えられる。それに対し、Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料と Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料のアレニウスプロットは $\log n$ の値がほぼ同じで直線の傾きもほぼ同じとなり、活性化エネルギーが適切に測定できると考えられる。これらの直線の傾きから求めた E および直線の $1/T=0$ における切片から求めた Z をそれぞれ図 3.11(a)および(b)に示す。 Z の算出には m の値が必要だが、これには図 3.9 から求めた m の値を用いた。図 3.11 の横軸には誘電体膜の C 組成を示した。Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料を用いて測定した値は真の活性化エネルギー E および係数 Z とは呼べないと考えられるが、便宜的に図 3.11 中に示した。 E は誘電体膜の違いによって変化し、種々の値を示した。誘電体膜が C を含まない SiO₂ の場合に比較的大きい値になったのに対し、SiO₂ 以外の C を含む誘電体膜を用いた場合には比較的小さい値になった。一方、C を含む誘電体膜を用いた場合には、誘電体膜の C 組成が大きくなるほど E は増大した。このような誘電体膜の違いによる E の差異は Ti 基拡散バリア層中の反応生成物の違い (TiC か TiSi かなど) とは一致しなかった。 E は Ti 基拡散バリア層中の反応生成物には依存せず誘電体膜の C 組成のみによって決定されることが考えられる。また、 E の誘電体膜依存性は図 3.6 において電気抵抗率から活性化エネルギーの誘電体膜依存性を推定した結果と一致した。さらに、 Z は E と同様の誘電体膜依存性を示した。 Z は E と同様に誘電体膜の C 組成によって決定され、両者には強い相関があることが示唆された。

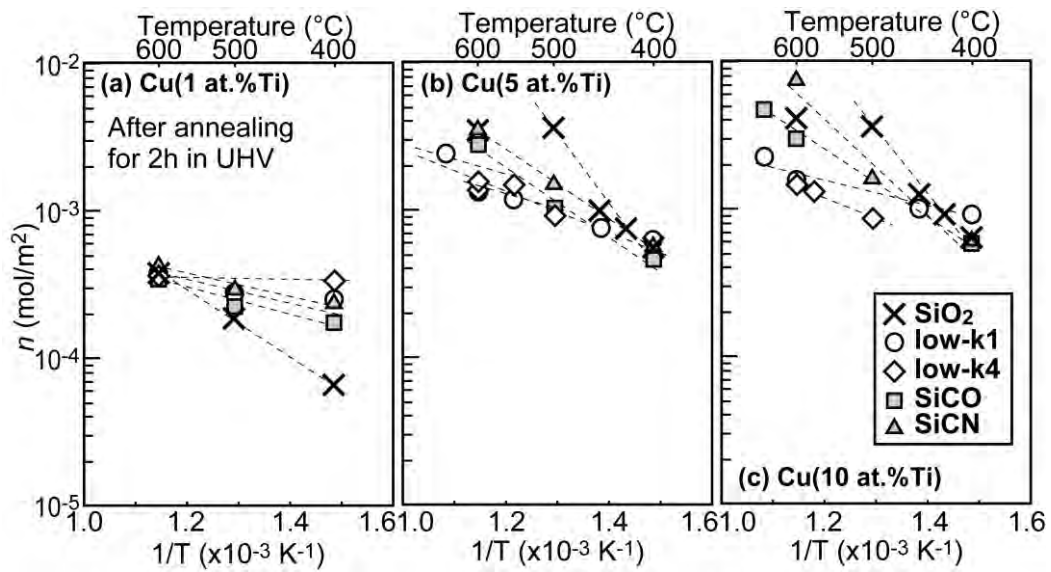


図 3.10 (a)Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料、(b)Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜試料、(c)Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料、の2時間、UHV 熱処理後の n のアレニウスプロット。

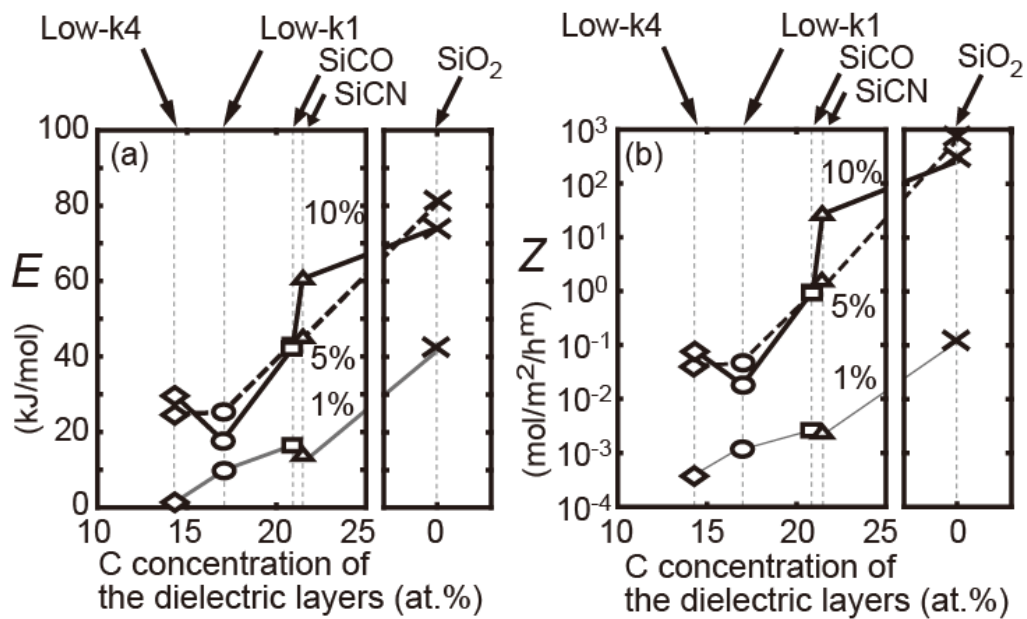


図 3.11 RBS 法によって求めた Cu(Ti)/誘電体膜試料のバリア層自己形成の(a)見かけの活性化エネルギー E 、(b)係数 Z 。ただし Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料については活性化エネルギー E および係数 Z とは呼べないと考えられる。

3.5 Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構

3.5.1 考察の流れ

前節の実験により誘電体膜の種類によらず t のべき乗の指数 m としておよそ 0.15 という値が得られ、いずれの誘電体膜を用いても Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構（律速機構）は同じであることが示唆された。しかしこの m の値は典型的な異種固体界面反応における界面反応律速（ $m = 1$ ）、粒内拡散律速（ $m = 0.5$ ）、粒界拡散律速（ $m = 0.25$ ）のいずれの理論値にも該当せず、 m の値だけからは律速機構は特定できなかった。一方、Ti 基拡散バリア層自己形成反応の見かけの活性化エネルギー E と係数 Z は強い相関を示し、ともに誘電体膜の C 組成によって変化し、種々の値を示した。本節ではまず E と Z の誘電体膜 C 組成依存性について詳しく考察し、Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構（律速機構）を明らかにする。その後、反応の時間依存性について考察し、 m の値の物理的意味を明らかにする。

3.5.2 Ti 基拡散バリア層自己形成反応の律速機構の解明

Ti 基拡散バリア層形成反応の律速機構として拡散律速（粒内拡散および粒界拡散）と界面反応律速の 2 つが考えられる。結論を先に述べると、Ti 基拡散バリア層自己形成反応は合金膜と有機膜という特殊な系における界面反応律速で支配されているが、まず拡散律速である可能性について考え、これを否定する論理から説明する。拡散律速の場合には、 E は拡散の活性化エネルギーに相当し、 Z は拡散係数の前指数項を反映した量になる。図 3.12 に示すように拡散には種々の経路が考えられ、①Cu(Ti)合金の結晶粒内での Ti 原子の拡散、②Cu(Ti)合金の結晶粒界での Ti 原子の拡散、③Cu(Ti)合金膜と Ti 基拡散バリア層の界面での Ti 原子や O 原子などの拡散、④Ti 基拡散バリア層中（アモルファス状態の Ti 酸化物およびその他の Ti 化合物中）での Ti 原子や O 原子などの拡散、⑤Ti 基拡散バリア層と誘電体膜の界面での Ti 原子や O 原子などの拡散、⑥誘電体膜内での O 原子などの拡散、が挙げられる。①または②の経路が律速過程だとすると、Cu(Ti)合金膜の配向性や微細組織は全ての試料でほぼ同じであり、いずれの誘電体膜を用いた場合でも E と Z は同じ値になるはずであるが、これは実験結果と矛盾する。また、Cu 中の Ti の拡散速度は比較的速く、これらが律速過程になるとは考えにくい。③または④の経路が律速過程であるとする、図 2.15 に示したように Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物の種類が誘電体膜の C 組成によって変化したため、これが Z と E に影響を及ぼしたと考えられる。しかし、3.4 で述べたよ

うに誘電体膜の C 組成の違いによる E と Z の値の違いは Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物の違いとは一致しなかった。よって③と④の経路は律速過程とは考えられない。⑤または⑥の経路が律速過程であるとする、図 2.15 に示した断面構造から考えて誘電体膜 C 組成の違いのみによって Ti 原子や O 原子などの拡散係数が変化したと考えられる。しかしこの場合、図 3.11(b)のように誘電体膜の C 組成が約 14 at.% (Low-k4) から約 22 at.% (SiCN) に変化しただけで拡散係数の前指数項を反映した Z が 100 倍以上変化するの是不自然であり、⑤と⑥の経路が律速過程であるとは考えにくい。このように、種々の拡散経路を考慮しても Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構が拡散律速であると考えるのは困難であり、この反応は界面反応律速であると考えるのが自然である。

次に Ti 基拡散バリア層自己形成反応が界面反応律速であると考え、その詳細な律速機構を明らかにする。界面反応律速の場合には、 E は界面反応の活性化エネルギーを表し、 Z は Ti 原子と誘電体膜構成原子（主に O 原子）が空間的に衝突して反応が起こる頻度を反映する。図 3.12 に示すように、反応界面としては、(i)Cu(Ti)合金膜と Ti 基拡散バリア層の界面、(ii)Ti 基拡散バリア層と誘電体膜の界面、が考えられる。先ほどと同様の議論により、(i)が反応界面であるとする、Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物の種類が誘電体膜の C 組成によって変化したためこれが Z と E に影響を及ぼしたと考えられる。しかし、3.4 で述べたように誘電体膜の C 組成の違いによる E と Z の値の違いは Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物の違いとは一致しなかった。よって(i)が反応界面であるとは考えられず、(ii)が反応界面であると考えられる。これは図 3.2 の断面 TEM 観察の結果で(ii)の界面が誘電体膜側に形成していた結果とも一致する。

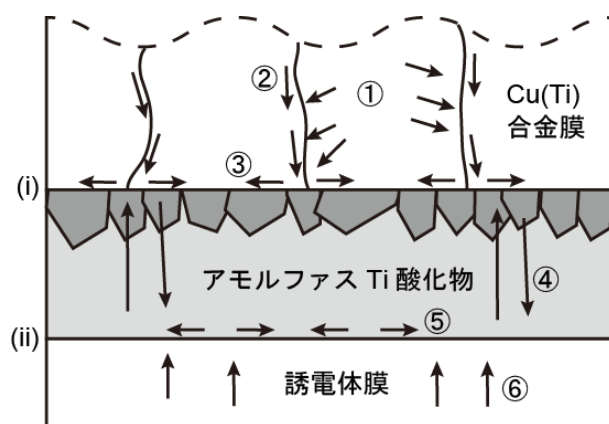


図 3.12 Ti 基拡散バリア層自己形成反応に関与する拡散経路および反応界面の模式図。

(ii)が反応界面であるとき、誘電体膜の C 組成のみによって E と Z が変化したのは誘電体膜の分子構造が変化したからだと考えられる。そこで種々の誘電体膜の分子構造に着目する。図 3.13(a)に示すように SiO_2 膜はダイヤモンド構造を基本とする構造であり、Si 原子の周りに 4 つの O 原子が配位している。図から明らかなように SiO_2 膜中の原子の結合は全て Si-O 結合である。 0°C における Si-O 結合の結合解離エネルギーは 627 kJ/mol である[6]。それに対し、図 3.13(b)と(c)に示す C を含む誘電体膜は SiO_2 膜中の一部の O 原子を CH_3 基や CH_2 基に置換した構造をしている[7]。ゆえに、C を含む誘電体膜中の原子の結合は Si-O 結合に加えて Si- CH_3 結合および Si- CH_2 結合である。 0°C における Si- CH_3 結合の結合解離エネルギーは 317 kJ/mol [6]であり、Si- CH_2 結合はそれよりも少し大きくなることが報告されている[8]。また C を含む誘電体膜中の Si 原子の周囲は SiO_2 膜中に比べて異方性が強くなっている。さらに、C を含む誘電体膜では、図 3.13(b)のように C 組成が大きいときは Si- CH_2 結合が多く分子構造は密であるが、図 3.13(c)のように C 組成が小さいほど Si- CH_3 結合の割合が増大し分子構造は疎になる[7]。これは誘電体膜の比誘電率と相関があり、構造が疎になる（密度が小さくなる）ほど比誘電率は低減する（表 2.1）。

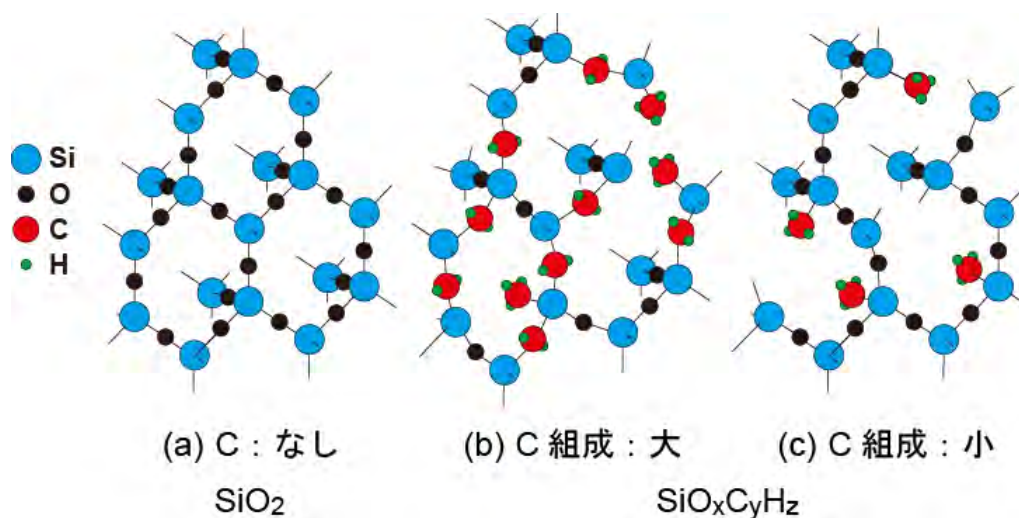


図 3.13 誘電体膜の分子構造の模式図[7]。

これら誘電体膜の分子構造に関する知見に基づき E と Z の物理的意味について考察する。まず、活性化エネルギー E は誘電体膜中の原子の結合を切断するエネルギーであると考えられる。C を含まない SiO_2 膜の分子構造はすべて比較的結合解離エネルギーが大きい Si-O 結合（ 0°C で 627 kJ/mol ）であり、Ti 原子が O 原子と反応する前段階で Si-O 結合を切断す

るときに大きなエネルギーが必要となる。それに対し、C が含まれる誘電体膜中には比較的結合解離エネルギーの小さい Si-CH₃ 結合 (0°C で 317 kJ/mol) や Si-CH₂ 結合が存在し、活性化エネルギーが低減すると考えられる。C を含む誘電体膜では、C 組成が小さいときは Si-CH₃ 結合が多く活性化エネルギーが小さいが、C 組成が大きくなるほど Si-CH₂ 結合の割合が増大し、Si-CH₃ 結合よりも Si-CH₂ 結合の方が結合解離エネルギーが大きいため、活性化エネルギーが増大する。一方、係数 Z は誘電体膜の分子の形状によって決定されると考えられる。Ti 原子と誘電体膜中の O 原子が反応する場合、Ti 原子が O 原子と衝突しなければならない。SiO₂ 膜中では Si 原子の周囲に 4 個の O 原子が比較的等方的に配位しているので Ti 原子と O 原子が空間的に衝突する確率は比較的高いと考えられる。これは Z の値が大きくなることに対応する。一方、C を含む誘電体膜中では Si 原子の周囲の異方性が比較的強くなっており、SiO₂ 膜の場合に比べて Ti 原子と O 原子が衝突する確率が小さく、 Z の値が小さくなると考えられる。また、C を含む誘電体膜では、C 組成が小さいほど構造が疎になるため、Ti 原子と O 原子が衝突する確率が下がると考えられる。

3.5.3 Ti 基拡散バリア層自己形成反応の時間依存性についての考察

Ti 基拡散バリア層自己形成反応が界面反応律速であるという結論に基づき、反応の時間依存性を表す m の意味について考察する[2]。一般に反応速度論において、反応系が平衡から大きく外れている場合、反応速度は反応物濃度のべき関数として近似可能である。その比例定数は反応速度定数と呼ばれる。これを物質 A と物質 B の反応に適用すると次式のようになる。

$$\frac{dn}{dt} = k'''[A]^p[B]^q \quad (3.3)$$

n は生成物の物質量、 t は反応時間であり、 dn/dt は反応速度を表す。 k''' は反応速度定数であり、 $[A]$ と $[B]$ はそれぞれの物質 A と物質 B の濃度である。 p と q は反応の次数と呼ばれる。もし典型的な異種固体界面反応のように $[A]$ と $[B]$ が時間的に変化しないならば、 n は t に比例して $m = 1$ となる。しかし、Ti 基拡散バリア層自己形成反応においては、誘電体膜は固体なので濃度は変化しないと考えられるが、Cu(Ti)合金膜中の Ti 原子の濃度は反応時間とともに減少する。このことを式 3.3 に取り入れると次式になる。

$$\frac{dn}{dt} = k'''[\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z]^p[\text{Ti}]^q = k''[\text{Ti}]^q = k''\gamma t^{m'} = k't^{m'} \quad (3.4)$$

ここでCu(Ti)合金膜中のTi濃度が反応時間とともに減少することを取り入れて議論するため、 $[\text{Ti}]^q = \gamma t^{m'}$ ($m' < 0$)とおいた。また、 $k'' [\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z] = k'$ 、 $k'\gamma = k$ とした。これを積分することで次式のようにTiの反応量 n を得ることができる。

$$n = k' \frac{1}{m'+1} t^{m'+1} = kt^m \quad (3.5)$$

ここで $k'/(m'+1) = k$ 、 $m'+1 = m$ とした。これは式3.1と同じ形であり、 $k = Z \exp(-E/RT)$ は反応速度定数に比例することがわかる。また、本実験では $m = 0.15$ という値が得られ、上記の議論から $m' = -0.85$ となる。結局、Cu(Ti)合金膜と誘電体膜という特殊な界面反応であり、反応の時間依存性を示す m はCu(Ti)合金膜中のTi組成減少の時間依存性を表している。この反応が界面反応律速でありながら $m = 1$ とならないのはTi組成が時々刻々と減少するためであると考えられる。

3.5.4 本節のまとめ

以上の考察をまとめる。Ti基拡散バリア層自己形成反応はTiと誘電体膜の界面反応律速であり、その活性化エネルギー E は誘電体膜中の原子の結合を切断するエネルギーであると考えられる。Cを含まないSiO₂膜の分子構造はすべて比較的結合解離エネルギーが大きいSi-O結合(0°Cで627 kJ/mol)であるのに対し、Cが含まれる誘電体膜中には比較的結合解離エネルギーの小さいSi-CH₃結合(0°Cで317 kJ/mol)やSi-CH₂結合が存在し、活性化エネルギーが低減する。Cを含む誘電体膜では、C組成が小さいときはSi-CH₃結合が多いが、C組成が大きくなるほどSi-CH₂結合の割合が増大し、Si-CH₃結合よりもSi-CH₂結合の方が結合解離エネルギーが大きいため、活性化エネルギーが増大する。一方、係数 Z はTi原子と誘電体膜構成原子が空間的に衝突する頻度を表し、誘電体膜の分子構造によって決定されることが考えられる。誘電体膜のC組成が増大するほど誘電体膜の分子構造の異方性が強くなり、Ti原子と誘電体膜構成原子が衝突する頻度が低下する。このように、 E と Z はともに誘電体膜のC組成により決定され、両者には強い相関が生じる。また、反応の時間依存性を示す m はCu(Ti)合金膜中のTi組成減少の時間依存性を表しており、界面反応律速でありながら $m = 1$ とならないのはTi組成が時々刻々と減少するためであると考えられる。

3.6 結言

本章では、Ti 基拡散バリア層自己形成反応を主に RBS 法を用いて定量的に解析し、その反応機構を明らかにした。本章で明らかにした事項は主に次の4つである。

- (1) Cu(1 at.%Ti)/誘電体膜試料では、Ti 基拡散バリア層形成反応によって Cu(Ti)合金膜中の Ti が消費されて枯渇したため反応の進行が停滞し、反応の活性化エネルギー E 、係数 Z 、指数 m を適切に測定することができなかった。一方、Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜および Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料では、Cu(Ti)合金膜中に Ti が十分に存在するため Ti 基拡散バリア層形成反応によって Ti がある程度減少しても反応が減速せずに行進し、 E 、 Z 、 m を適切に測定できた。
- (2) Cu(5 at.%Ti)/誘電体膜および Cu(10 at.%Ti)/誘電体膜試料を用いた測定により全ての試料で $m=0.15$ という値が得られ、誘電体膜の違いによらず Ti 基拡散バリア層自己形成反応機構は同じであることが示唆された。それに対し、 E は誘電体膜の違いによって変化した。 E はCを含まないSiO₂を用いた場合に比較的大きい値になったのに対し、Cを含む誘電体膜を用いた場合には比較的小さい値になった。Cを含む誘電体膜を用いた場合には、誘電体膜のC組成が大きくなるほど E は増大した。このような誘電体膜の違いによる E の差異はTi基拡散バリア層中の反応生成物の違い(TiCかTiSiかなど)とは一致しなかった。 Z は E と同様の誘電体膜依存性を示し、両者には強い相関があることがわかった。
- (3) E 、 Z 、 m の値から総合的に考察を進め、誘電体膜の違いによらず Ti 基拡散バリア層自己形成反応は同じ機構であり Ti と誘電体膜の界面反応律速であると結論した。その活性化エネルギー E は誘電体膜中の原子の結合を切断するエネルギーである。一方、係数 Z はTi原子と誘電体膜構成原子が空間的に衝突する頻度を表し、誘電体膜の分子構造によって決定される。
- (4) m はCu(Ti)合金膜中のTi組成減少の時間依存性を表し、界面反応律速でありながら $m=1$ とならないのはTi組成が時々刻々と減少するためだと考えられる。

参考文献

- [1] K-N. Tu, J. W. Mayer, L. C. Feldman : Electronic Thin Film Science for Electrical Engineers and Materials Scientists, New York, Macmillan Publishing Company (1992)
- [2] 社団法人日本化学会編: 化学便覧基礎編改訂 5 版, 東京, 丸善 (2004) pp. 377 – pp. 379
- [3] L. J. van der Pauw, Philips Research Reports, 13, 1 (1958)
- [4] 宇野良清, 津屋昇, 森田章, 山下次郎 共訳: 第 7 版キッテル固体物理学入門 (上) , 東京, 丸善 (1998) pp. 178
- [5] P. L. Rossiter: The Electrical Resistivity of Metals and Alloys, Cambridge, Cambridge University Press (1987) pp. 142
- [6] 社団法人日本化学会編: 化学便覧基礎編改訂 5 版, 東京, 丸善 (2004) pp. 316 - pp. 317
- [7] SEMI FORUM JAPAN プログラム委員会編: 半導体プロセス教本, 東京, SEMI ジャパン (2007)
- [8] 栗原一彰, 中崎靖, 表面化学, 31, 150 (2010)

第4章 Ti基拡散バリア層のバリア性喪失機構の解明

4.1 緒言

4.1.1 デュアルダマシン配線形成プロセスへの適用

第2章および第3章で述べたように、実デバイスで用いられる種々の誘電体膜上でTi基拡散バリア層自己形成法が実証され、その微細構造と形成機構が明らかとなった。これらの知見に基づき、ルネサスエレクトロニクス社によりTi基拡散バリア層自己形成法が45 nmノードのデュアルダマシン配線形成プロセスに適用され、Ti基拡散バリア層を有するCu配線の電気特性や信頼性が評価された[1]。図4.1に示すように、このプロセスでは、ポーラスLow-k膜に配線溝を形成した後、スパッタリング法によりCu(Ti)とCuの積層シードを成膜し、Cuを電解めっきにより電析させ、450°C、1時間の熱処理によりCu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面にTi基拡散バリア層を自己形成させた。図4.2は熱処理後のCu配線の断面TEM像である[1]。Cu/Cu(Ti)積層シードと電解めっきCuの区別はほぼなくなり、CuとポーラスLow-k膜(SiOC)の界面に厚さ2 nm程度の連続かつ均一なTi基拡散バリア層が自己形成した。このようにして形成されたCu配線の電気特性を図4.3に示す[1]。図4.3(a)と図4.3(b)はそれぞれくし型配線抵抗とビア抵抗の累積密度分布である。くし型配線抵抗、ビア抵抗ともに、Ti基拡散バリア層を有するCu配線の方が従来のTa/TaNバリアを有するCu配線よりも大幅に低抵抗化した。これらはそれぞれ拡散バリア層が非常に薄くなったこととビアの底にバリア層が存在しないことによると考えられている。図4.3(c)は配線間誘電体膜の絶縁破壊電圧の累積密度分布である。Ti基拡散バリア層を有するCu配線の方が従来のTa/TaNバリアを有するCu配線よりも高い絶縁破壊電圧を示した。これは従来のTa/TaNバリアよりもTi基拡散バリア層の方が誘電体膜中へのCuの拡散を抑制したことを意味しており、Ti基拡散バリア層が従来よりも高いバリア性を持つことが実証された。

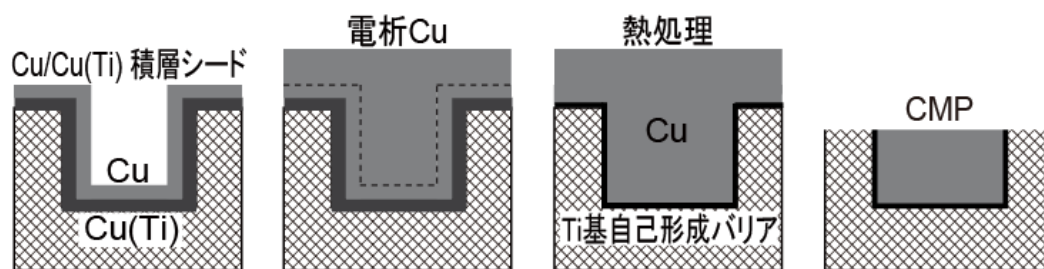


図 4.1 Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスを用いた Cu 配線形成法の模式図[1]。

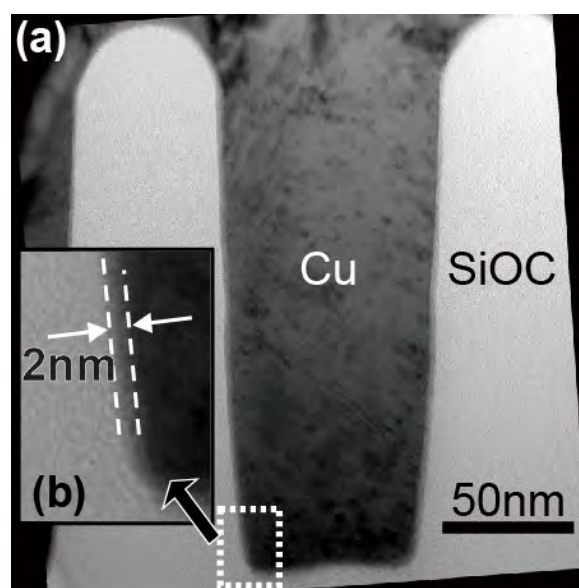


図 4.2 (a)Ti 基拡散バリア層形成後の Cu 配線の断面 TEM 像[1]。(b)は Ti 基拡散バリア層付近の拡大図。

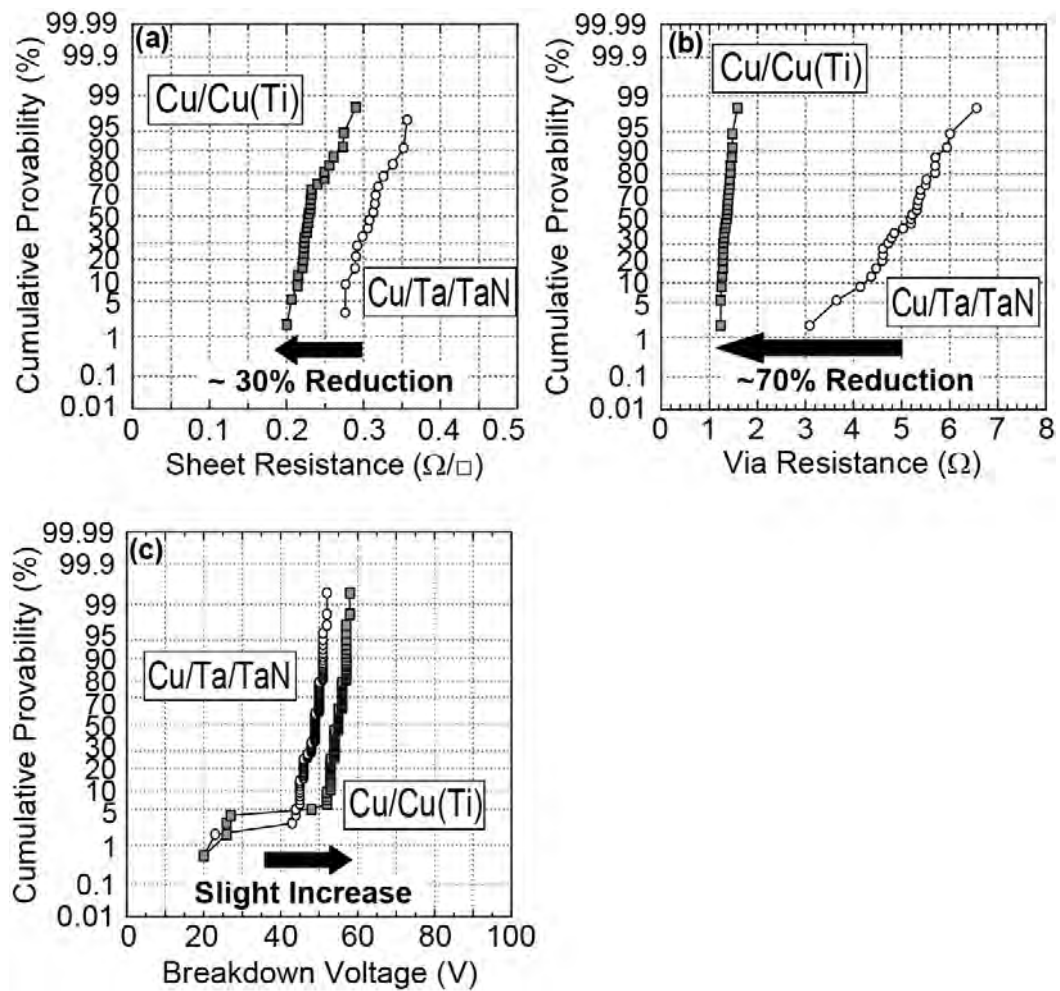


図 4.3 Ti 基拡散バリア層を有する Cu 配線および Ta/TaN バリアのみを有する Cu 配線の(a)くし型配線抵抗、(b)ビア抵抗、(c)絶縁破壊電圧、の累積密度分布[1]。

4.1.2 エレクトロマイグレーション (EM) 耐性の劣化

一方、Ti 基拡散バリア層を有する Cu 配線の EM 耐性試験も行われた[2]。この試験は図 4.4(a)~(d)に示すように上部配線と下部配線をビアで接続した配線構造を用いて行われた。配線間の誘電体膜はポーラス Low-k 膜である。図 4.4(a)と図 4.4(b)では、上部配線が 210 nm 幅の太線であり、下部配線が 70 nm 幅の細線である。図 4.4(c)と図 4.4(d)では、上部配線が 70 nm 幅の細線であり、下部配線が 210 nm 幅の太線である。ビアの直径はいずれも 70 nm である。図 4.4(a)と図 4.4(c)では、上部配線が Ti 基拡散バリア層を有し、下部配線が Ta/TaN バリアを有する。図 4.4(b)と図 4.4(d)では、上部配線と下部配線ともに Ta/TaN バリアを有する。図 4.4(a)と図 4.4(b)では電子を上部配線から下部配線へと流入させ（ダウンストリーム試験）、図 4.4(c)と図 4.4(d)では電子を下部配線から上部配線へと流入させる（アップストリーム試験）。いずれの試験でも、太線側から細線側へ電子が流入するようになっており、電流密度が大きくなるビア内または細線内で EM による断線が起こる。このような試験により、Ti 基拡散バリア層と Ta/TaN バリアの EM 耐性に及ぼす影響の違いを調べた。図 4.5(a)と図 4.5(b)はそれぞれ上記のダウンストリーム試験とアップストリーム試験による Cu 配線の EM 断線故障についての累積故障率である。ダウンストリーム試験では、Ti 基拡散バリア層を有する配線構造（図 4.4(a)）は Ta/TaN バリアのみを有する配線構造（図 4.4(b)）よりも故障時間（寿命）が長く、EM 耐性が向上していた。それに対し、アップストリーム試験では、Ti 基拡散バリア層を有する配線構造（図 4.4(c)）は Ta/TaN バリアのみを有する配線構造（図 4.4(d)）よりも故障時間が短く、EM 耐性が劣化していた。このように、太線側に Ti 基拡散バリア層を用いた配線構造では従来よりも EM 耐性が向上し、細線側に Ti 基拡散バリア層を用いた配線構造では従来よりも EM 耐性が劣化した。

4.1.3 EM 耐性劣化の原因

EM 耐性劣化の原因を調べるため、断面 TEM 観察が行われた[2]。図 4.6(a)と図 4.6(b)はそれぞれ図 4.4(a)と図 4.4(c)に対応する Cu 配線の EM 耐性試験後の断面 TEM 像である。図 4.6(a)と図 4.6(b)ではともに細線側で断線が発生していた。つまり、図 4.6(a)では Ti 基拡散バリア層を有する上部配線で断線が発生し、図 4.6(b)では Ta/TaN バリアを有する下部配線で断線が発生していた。従来の Ta/TaN バリアのみを有する配線構造（図 4.4(b)と図 4.4(d)）の EM 耐性試験では、ビアの直上または直下にボイドが発生して断線する故障モードがよく知られている。これは、Ta/TaN バリアのみを有する配線構造ではビアの底に Ta/TaN バ

リアが存在するため、その直上または直下に空孔が集合してボイドが発生するためと考えられている。しかし、図 4.6(a)と図 4.6(b)ではともにビア直上または直下でのボイド発生は観察されなかった。図 4.6(a)と図 4.6(b)の配線構造はともに上部配線に Ti 基拡散バリア層を用いているため、ビア底にバリア層が存在せず、ボイド発生機構が変化したと考えられる。図 4.6(a)の太線側に Ti 基拡散バリア層を用いた配線構造で EM 耐性が向上した原因は、このようにボイド発生機構が変化したためと考えられる。一方、図 4.6(b)の細線側に Ti 基拡散バリア層を用いた構造で EM 耐性が劣化した理由は明らかになっていない。Ohmori らは図 4.6(b)の上部配線中で Cu と誘電体膜の界面付近 (Ti 基拡散バリア層付近) にボイドが集中していることに着目した。一般に、低温での Cu の拡散は界面拡散が支配的であり、Cu と誘電体膜 (または Cu と拡散バリア層) の界面の性質が Cu の拡散速度に大きく影響すると考えられている。この知見に基づき、Ohmori らはポーラス Low-k 膜中のポアに吸着した不純物の水分や酸素ガスが Ti 基拡散バリア層中を拡散して Cu に到達し Cu を酸化させたため Cu と Ti 基拡散バリア層の界面の性質が変化したことが EM 耐性劣化の原因だと結論した。EM 耐性向上のためには、水分や酸素ガスが Ti 基拡散バリア層に及ぼす影響を明らかにし、バリア性喪失機構を解明することが重要である。

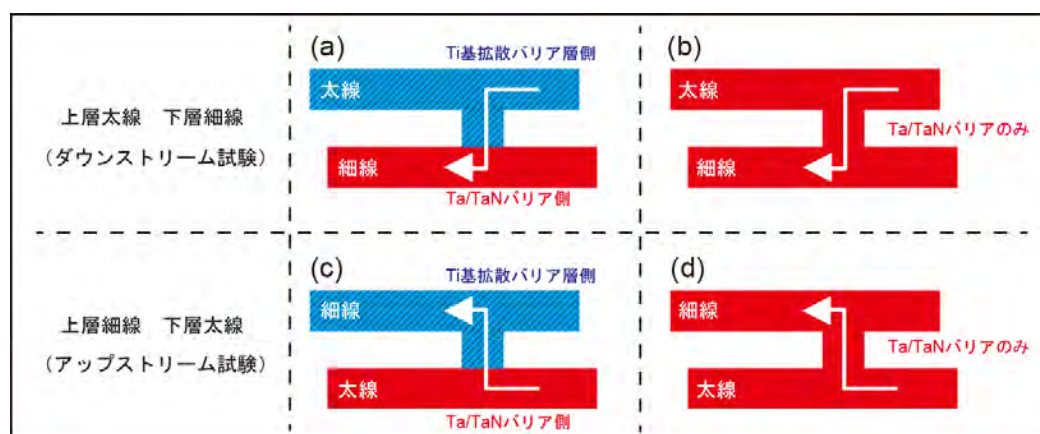


図 4.4 (a)上層太線に Ti 基拡散バリア層を有し下層細線に Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造。(b) 上層太線および下層細線ともに Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造。(c)上層細線に Ti 基拡散バリア層を有し下層太線に Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造。(d) 上層細線および下層太線ともに Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造。矢印は EM 耐性試験における電子の流れの向きを表す。

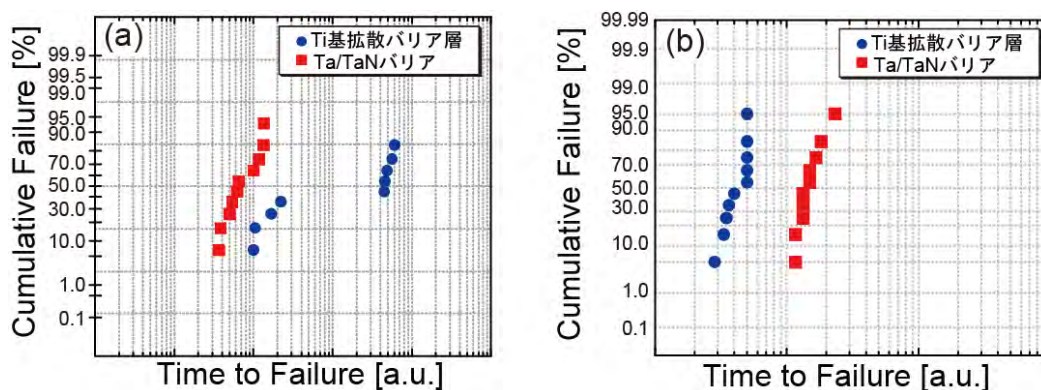


図 4.5 (a)上層太線に Ti 基拡散バリア層を有し下層細線に Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造 (図 4.4(a)) と上層太線および下層細線ともに Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造 (図 4.4(b)) のダウンストリーム試験による断線故障についての累積故障率[2]。(b)上層細線に Ti 基拡散バリア層を有し下層太線に Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造 (図 4.4(c)) と上層細線および下層太線ともに Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造 (図 4.4(d)) のアップストリーム試験による EM 断線故障についての累積故障率[2]。

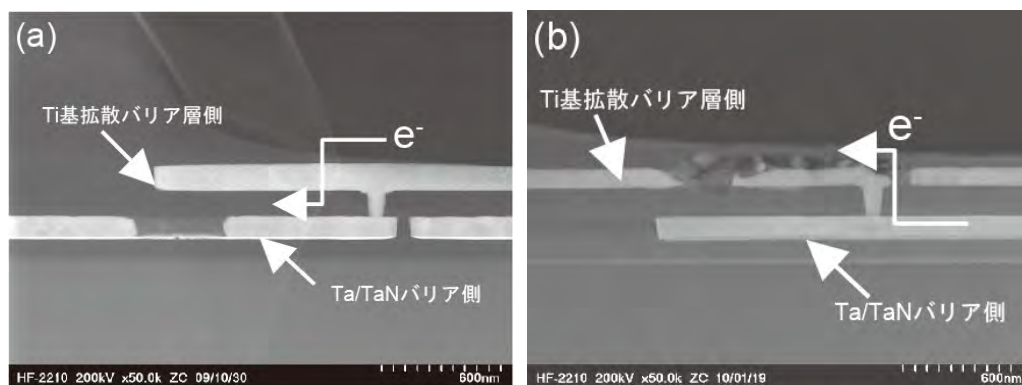


図 4.6 (a)上層太線に Ti 基拡散バリア層を有し下層細線に Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造 (図 4.4(a)) のダウンストリーム試験による EM 断線故障後の断面 TEM 像[2]。(b)上層細線に Ti 基拡散バリア層を有し下層太線に Ta/TaN バリアを有する Cu 配線構造 (図 4.4(c)) のアップストリーム試験による EM 断線故障後の断面 TEM 像[2]。

4.1.4 本実験の目的

本章では熱処理雰囲気中の酸素ガスが Ti 基拡散バリア層の微細構造を変化させバリア性を喪失させることを実証するとともに、そのバリア性喪失機構を明らかにすることを目的とする。同時に Ti 基拡散バリア層直上の Cu(Ti)合金膜の酸化状態についても検討する。Ti 基拡散バリア層と従来の Ta/TaN バリアの違いを明らかにして検討するため、Ta/TaN バリアの微細構造とバリア性が熱処理雰囲気中の酸素ガスによってどのように変化するかを調べ、Ti 基拡散バリア層の場合と比較して検討する。

4.2 実験方法

4.2.1 Cu(Ti)合金膜の成膜

表 2.1 に示した SiO₂膜付き Si 基板 (SiO₂/Si 基板) を 2.2.1 および 3.2.1 と同様の方法で洗浄し、2.2.2 および 3.2.1 と同様に Cu(Ti)合金膜を成膜した。Cu(Ti)合金膜の膜厚は約 80 nm、初期 Ti 組成は約 4 at.%とした。

4.2.2 Ti 基拡散バリア層の作製のための熱処理 (UHV 熱処理)

Cu(Ti)合金膜と SiO₂膜の界面に Ti 基拡散バリア層を自己形成させるため、600℃、3 時間、UHV 中で熱処理した。具体的な UHV 熱処理の方法は 2.2.4 および 3.2.2 と同様である。

4.2.3 Ta/TaN バリアを有する Cu 膜の成膜

Cu(Ti)合金膜を成膜したのと同じスパッタリング装置を用い、4.2.1 と同じ SiO₂/Si 基板上に TaN、Ta、Cu をこの順で真空を破らずに連続成膜した。この具体的手順を説明する。まず Ar と N₂ の混合ガスを用いて Ta ターゲットをスパッタすることにより SiO₂/Si 基板上に TaN 膜を成膜した。次に、Ar ガスのみを用いて上記と同じ Ta ターゲットをスパッタすることにより TaN 膜上に Ta 膜を成膜した。最後に、Ta ターゲットを Cu ターゲットに交換し、Ar ガスのみを用いて Cu ターゲットをスパッタすることにより Ta 膜上に Cu 膜を成膜した。Ta ターゲットと Cu ターゲットはともに三菱マテリアル社製であり、純度はともに 99.99 %である。TaN 膜と Ta 膜の膜厚はともに約 20 nm、Cu 膜の膜厚は約 80 nm とした。これらの詳細な成膜条件は表 4.1 および表 4.2 に示す。

表 4.1 TaN 膜の成膜条件。

スパッタ方式	反応性 RF マグネトロンスパッタリング
基底真空度	約 10^{-8} Torr (約 10^{-6} Pa)
成膜時圧力	3.5×10^{-3} Torr (約 0.5 Pa)
出力	300 W
スパッタガス	Ar + N ₂
Ar 流量	8.0 cm ³ /min (0.180 mol/min)
N ₂ 流量	2.0 cm ³ /min (0.045 mol/min)
Target-基板間距離	100 mm
プレスパッタ	5 分間
基板温度	約 20°C (水冷)

表 4.2 Ta 膜および Cu 膜の成膜条件。

スパッタ方式	RF マグネトロンスパッタリング
基底真空度	約 10^{-8} Torr (約 10^{-6} Pa)
成膜時圧力	8.0×10^{-3} Torr (約 1 Pa)
出力	300 W
スパッタガス	Ar
Ar 流量	20.0 cm ³ /min (0.448 mol/min)
Target-基板間距離	100 mm
プレスパッタ	5 分間
基板温度	約 20°C (水冷)

4.2.4 酸素濃度を制御した雰囲気での熱処理（酸素雰囲気熱処理）

4.2.2 で作製した Ti 基拡散バリア層を有する Cu(Ti)/SiO₂ 試料および 4.2.3 で作製した Cu/Ta/TaN 試料を酸素濃度を制御した雰囲気中で熱処理した。これに用いた熱処理炉（京都タカオシン社製、KP-0811）の模式図を図 4.7 に示す。石英管内のガラス棒の先端に Si 製の試料ホルダーが設置してあり、ゴールド赤外線イメージ炉（ULVAC 社製、RHL-E410P）から放射した赤外線を試料ホルダーが吸収して温度上昇することで試料を加熱できるようになっている。熱処理温度は試料ホルダーに接触させた熱電対により測定した。具体的な熱処理の手順は次の通りである。石英管内に試料を挿入し、ロータリーポンプとターボ分子ポンプを用いて約 5×10^{-5} Torr まで真空引きしたあと、ターボ分子ポンプ直上のバルブを閉め、石英管内に高純度 Ar ガス（公称酸素濃度：2 ppm）を導入した。石英管内に導入した Ar ガスは、ダイヤフラムポンプを用いて酸素濃度計（GE センシング&インスペクション・テクノロジーズ社製、DF-150E）に取り込み、酸素濃度を測定した後、大気中に排気した。大気中からの酸素の混入を防ぐため、常に石英管内および酸素濃度計内が大気圧より 0.01 MPa だけ高圧となるように Ar ガス流量を調整した。このときの Ar ガス流量はおよそ 1.3 L/min だった。そのまま酸素ガス濃度が 2 ppm 程度で安定するまで 1 時間程度待機した。2 ppm より高い酸素濃度を得る場合には、高純度 Ar の導入経路とは別の経路で Ar と酸素の混合ガス（公称酸素濃度：200 ppm）を導入した。所望の酸素ガス濃度になるように混合ガスの流量を調整し、酸素濃度が安定するまで待機した。その後、赤外線を照射して試料を加熱し、400℃または 500℃で 1 時間熱処理した。酸素濃度は 2 ppm（高純度 Ar ガスのみ使用）、5 ppm、10 ppm、40 ppm とした。なお、今後「酸素雰囲気熱処理前の Cu(Ti) 合金膜」等と表現した場合、UHV 熱処理は行ったが酸素雰囲気熱処理は行っていない試料のことを指す。また「酸素雰囲気熱処理後の Cu(Ti)合金膜」等と表現した場合、UHV 熱処理と酸素雰囲気熱処理の 2 回の熱処理を行ったものを指す。

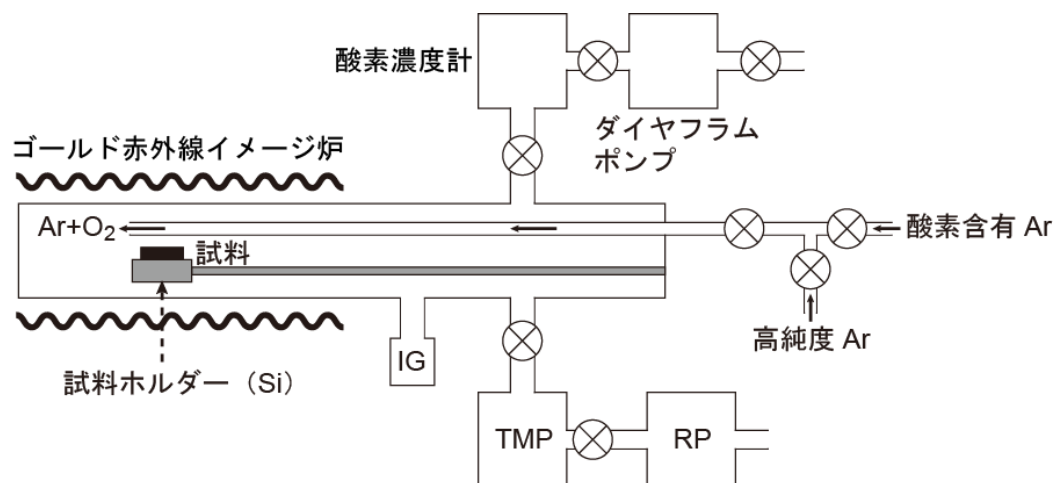


図 4.7 本実験で用いた熱処理炉の模式図。

4.2.5 評価方法

Cu(Ti)/SiO₂ 試料および Cu/Ta/TaN 試料の構造に及ぼす酸素雰囲気熱処理の影響を簡便に観察するため電気抵抗率測定を行った。また、Ti 基拡散バリア層および Ta/TaN バリアの微細構造を詳細に観察するため RBS 法、断面 TEM 観察および XPS 法（同時 Ar イオンエッチング）を用いた。Cu/Ta/TaN 試料の XPS 測定および解析のため、Cu と Ta（ニラコ社製）、および SiO₂（日本電子社製）を標準試料として XPS 測定を行うことでこれらのピーク位置を決定した。また、Ta₂N 膜を成膜しこれを標準試料として XPS 測定を行うことで Ta₂N のピーク位置を決定した。RBS 測定、TEM 観察、XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）の具体的方法は 2.2.5 および 3.2.3 と同様であるが、XPS 測定には島津製作所社製 ESCA-3400 に加えて日本電子社製 JPS9010TRX を併用した。日本電子社製 JPS9010TRX では Mg K α 線ではなく Al K α 線（1486.6 eV）を用いた。

4.3 Ta/TaN バリアのバリア性喪失機構

4.1 で述べたように、Ti 基拡散バリア層との比較のため、本節では従来の Ta/TaN バリアの微細構造およびバリア性に及ぼす酸素雰囲気熱処理の影響を調べた。

図 4.8 に熱処理前および 400°C、1 時間、酸素雰囲気熱処理後の Cu/Ta/TaN 試料の電気抵抗率を示す。横軸は熱処理雰囲気中の酸素ガス濃度である。熱処理前の Cu 膜の電気抵抗率は約 4 $\mu\Omega\text{cm}$ だった。酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した Cu/Ta/TaN 試料は熱処理前と同程度の低い電気抵抗率を示したが、酸素濃度が 10 ppm 以上になると Cu 膜の電気抵抗率は非常に大きくなった。酸素濃度 10 ppm 以上での熱処理による Ta/TaN バリアの構造変化または Cu 膜の酸化が示唆された。

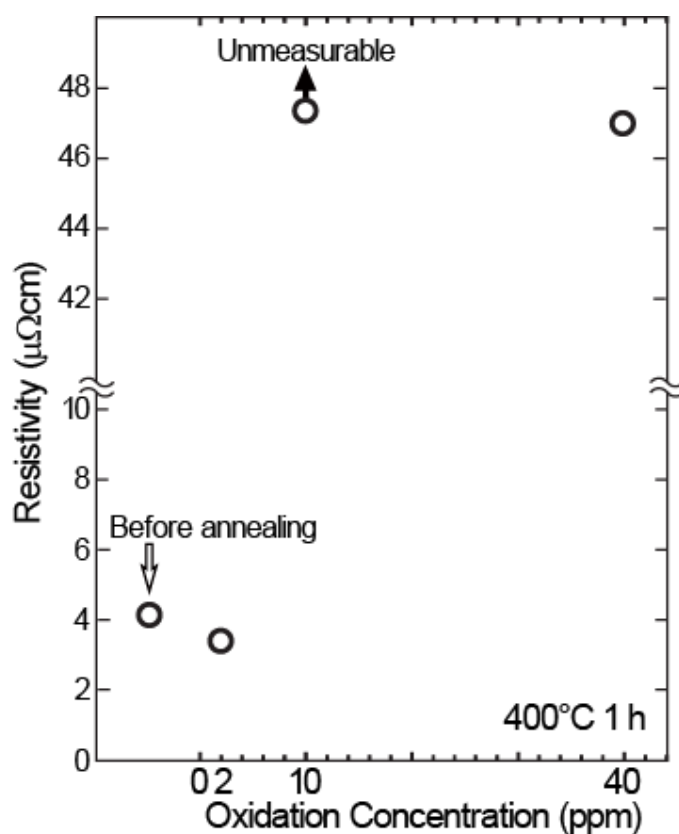


図 4.8 Cu/Ta/TaN 試料の酸素雰囲気熱処理後の電気抵抗率。

図 4.9(a)と図 4.9(b)はそれぞれ酸素濃度が 2 ppm と 10 ppm の雰囲気中で熱処理した Cu/Ta/TaN 試料の RBS スペクトルである。比較のため、熱処理前の RBS スペクトルを破線で示している。これらの図で、720 チャンネル付近から 800 チャンネル付近にかけてのピークは Cu であり、830 チャンネル付近から 880 チャンネル付近にかけてのピークは Ta/TaN バリアを構成する Ta を表している。0 チャンネルから 500 チャンネル付近にかけての広いピークは Si/SiO₂ 基板中の Si であり、300 チャンネル付近のピークは主に SiO₂ 膜中の酸素と TaN 膜中の窒素を表している。酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した試料の RBS スペクトルは、熱処理前のスペクトルとほぼ重なっていた。酸素濃度 2 ppm の熱処理では、Ta/TaN バリアがその構造をある程度保っており、試料の深さ方向の原子の移動はほとんど起こらなかったと考えられる。一方、酸素濃度 10 ppm で熱処理した試料の RBS スペクトルは、熱処理前のスペクトルと重ならなかった。つまり、熱処理後の Cu と Ta のピーク強度は熱処理前に比べて小さくなり、ピーク位置は低チャンネル側へ広がっていた。これは Cu が Ta 膜側へ、Ta が TaN 膜側へそれぞれ拡散したことを表しており、Cu 膜および Ta/TaN バリアの構造が大きく変化したことがわかった。

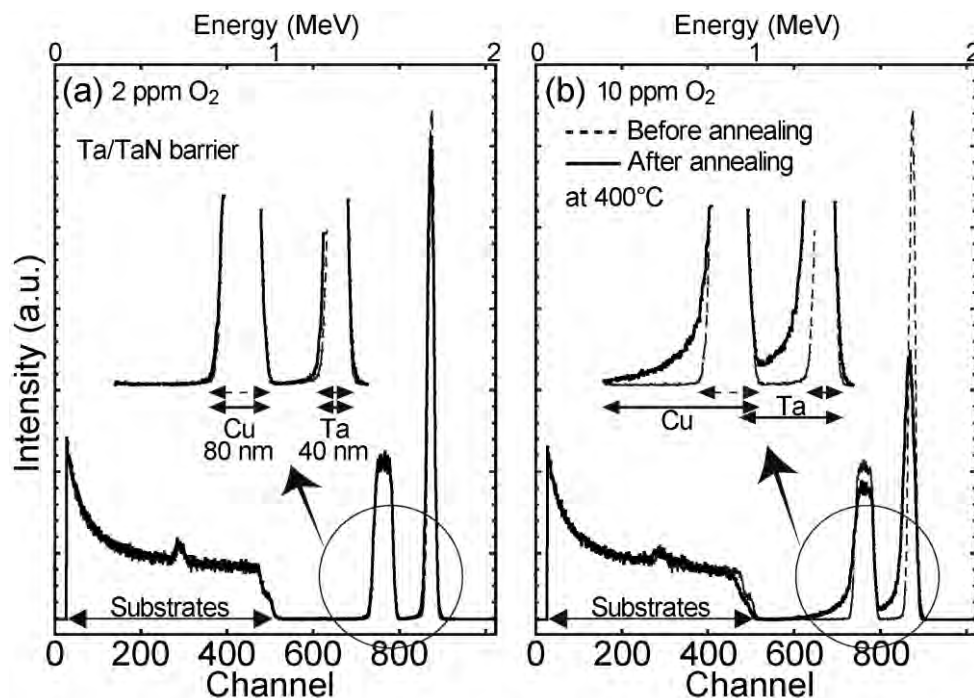


図 4.9 酸素濃度(a)2 ppm、(b)10 ppm、の雰囲気中において 400°C で 2 時間熱処理した Cu/Ta/TaN 試料の RBS スペクトル (実線)。破線は熱処理前の Cu/Ta/TaN 試料の RBS スペクトル。

Cu 膜および Ta/TaN バリアの構造変化の様子を明らかにするため、これらの試料の断面 TEM 観察を行った。図 4.10(a)は熱処理前の試料の断面 TEM 明視野像、図 4.10(b)と図 4.10(c)はそれぞれ酸素濃度 2 ppm および酸素濃度 10 ppm の雰囲気中で熱処理した試料の断面 TEM 明視野像である。熱処理前の試料では、SiO₂ 膜と Cu 膜の間に均一な厚さの Ta/TaN バリアが観察された。Ta/TaN バリアは両方とも非常に暗いコントラストで観察され、Ta 膜と TaN 膜を区別することはできなかった。それに対し、酸素濃度 2 ppm で熱処理した試料では、矢印で示したように Ta/TaN バリアと Cu 膜の界面に凸レンズ状の形成物が観察された。この凸レンズ状の形成物からは電子回折図形が得られず、アモルファスであると考えられる。Ta/TaN バリアのうち Ta 膜の一部が酸化してアモルファス Ta 酸化物になり、TaN 膜上で凝集して凸レンズ状になったと考えられる。Ta 膜の一部および TaN 膜は酸化されず残存しバリア性は保たれたと考えられる。酸素濃度 10 ppm で熱処理した試料では、凸レンズ状の形成物は観察されず、Ta/TaN バリアと Cu 膜の界面に均一な厚さ（約 45 nm）の層が形成されていた。この形成層からは電子回折図形は得られなかった。この形成層の下部にある最も暗いコントラストの層（厚さ約 15 nm）が Ta/TaN バリアのうちの TaN 膜であると考えられる。もともと熱処理前には厚さ約 20 nm だった TaN 膜が酸素濃度 10 ppm で熱処理後には約 15 nm まで薄くなったことになる。これらの結果から、Ta/TaN バリアのうち Ta 膜の大部分および TaN 膜の一部が酸化されてアモルファス Ta 酸化物層を形成したと考えられる。Cu 膜と SiO₂ 膜の間に観察されたこれらの層の合計の厚さは約 60 nm であり、熱処理前の Ta/TaN バリアの厚さ（約 40 nm）よりも厚くなっていた。これは RBS スペクトル(図 4.9)において酸素濃度 10 ppm で熱処理した試料では熱処理前に比べて Ta/TaN バリアの厚さが増加していた結果と一致している。また、酸素濃度 10 ppm で熱処理した試料の Cu 膜は熱処理前の試料および酸素濃度 2 ppm で熱処理した試料よりも表面粗さが大きくなっており、これは Cu 膜表面が酸化したためと考えられる。

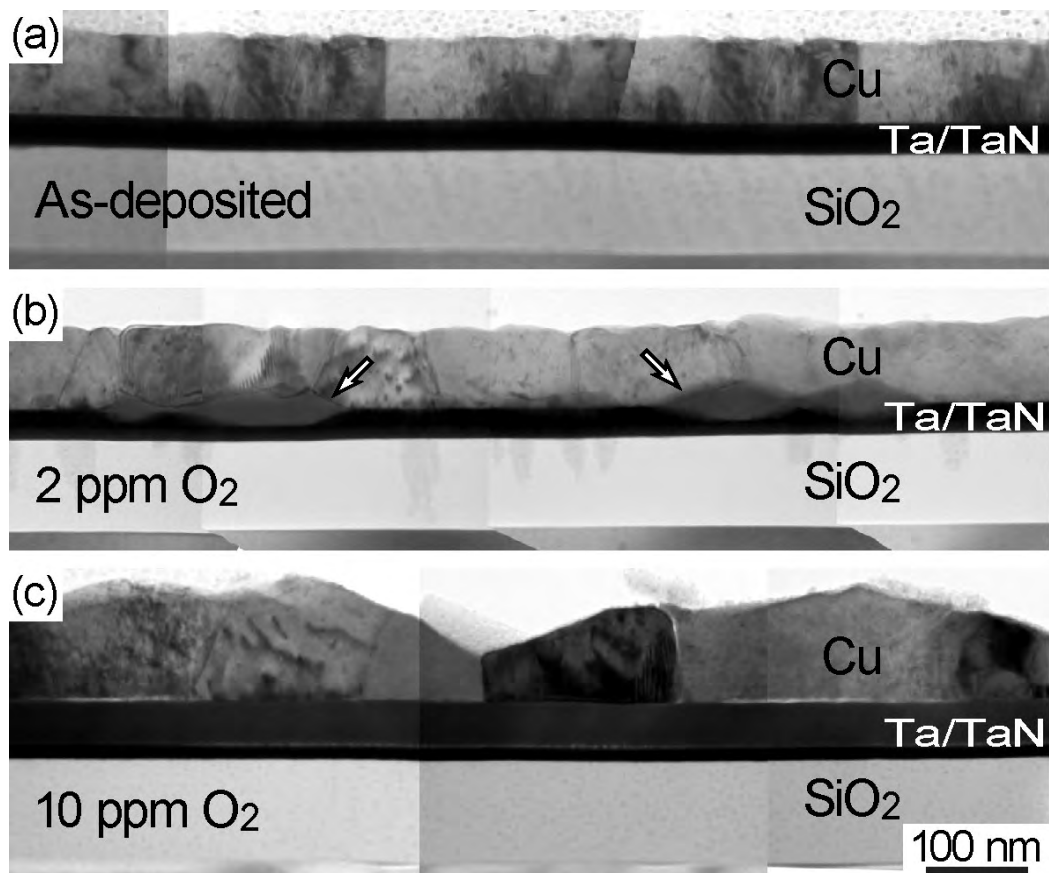


図 4.10 (a)熱処理前の Cu/Ta/TaN 試料、および酸素濃度(b)2 ppm、(c)10 ppm、の雰囲気中において 400°Cで 2 時間熱処理した Cu/Ta/TaN 試料の断面 TEM 像。

断面 TEM 観察により存在が示唆された種々の形成相を同定するため、XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）を行った。図 4.11(a)と図 4.11(b)はそれぞれ酸素濃度 2 ppm と 10 ppm の雰囲気中で熱処理した Cu/Ta/TaN 試料中に存在する相の深さ方向分布プロファイルである。酸素濃度 2 ppm で熱処理した試料では、エッチング時間の増大とともに Cu、Ta、Ta₂O₅、SiO₂ の順でピークが観察され、熱処理前と同じ積層順が明瞭に観察された。Cu は SiO₂ 膜側には拡散していなかった。しかし、Ta₂O₅ 膜と SiO₂ 膜の界面および Cu 膜と Ta 膜の界面に Ta₂O₅[3]が観察された。Ta₂O₅ 膜と SiO₂ 膜の界面に存在する Ta₂O₅ の体積分率は約 2 %と小さかったが、Cu 膜と Ta 膜の界面に存在する Ta₂O₅ の体積分率は約 10 %と比較的大きく、図 4.10(b)で観察された凸レンズ状のアモルファス形成物は Ta₂O₅ であると考えられる。このほかに、Cu 膜の表面付近には Cu₂O が少量観察されたが、Cu 膜と Ta 膜の界面付近には Cu₂O は観察されなかった。Cu 膜と Ta 膜の界面付近では Cu よりも Ta が優先的に酸化されたと考えられる。また、Ta 膜から得られた XPS スペクトル中の Ta 4f_{7/2} ピークは純粋な Ta の 4f_{7/2} のピーク（21.8 eV[3]）よりも高エネルギー側にシフトしており、Ta 膜中には O が固溶していることがわかった。Ta 膜中に固溶した O の組成を見積もったところ約 20 at.%だった。一方、酸素濃度 10 ppm の雰囲気中で熱処理した試料では、Cu 膜と Ta 膜のそれぞれ半分ほどが酸化され、Cu₂O と Ta₂O₅ が形成されていた。Cu は Ta 膜および TaN 膜中に拡散していたが、TaN 膜中の Cu は比較的少量であり、SiO₂ 膜中への Cu の拡散は TaN 膜によって抑制されたと考えられる。Ta 膜中には O が固溶しており、Ta 膜中の O の組成は約 43 at.%だった。これは酸素濃度 2 ppm で熱処理した試料よりも大きく、熱処理雰囲気中の酸素濃度の増大によって Ta 膜の酸化が進行したことを示している。TaN 膜中の TaN の体積分率を見積もると約 60 %となり、TaN 以外に Cu、Ta(O)、Ta₂O₅、SiO₂ が存在するという結果になった。これは TaN 膜の一部が酸化され Ta と Cu が TaN 膜側へ拡散したことを示す RBS スペクトルおよび断面 TEM 観察の結果と整合する。TaN 膜中に SiO₂ が観察されたように見えるのは、図 4.10(c)で示したように、酸素濃度 10 ppm で熱処理した試料の Cu 膜表面は表面粗さが大きくなっており、Cu 膜の膜厚が均一ではなくなっていたため、Ar イオンエッチング後の試料の表面粗さが大きく、TaN 膜の XPS 測定を行った際に TaN 膜由来の光電子だけではなくその下の SiO₂ 膜由来の光電子も同時に観察したためだと考えられる。

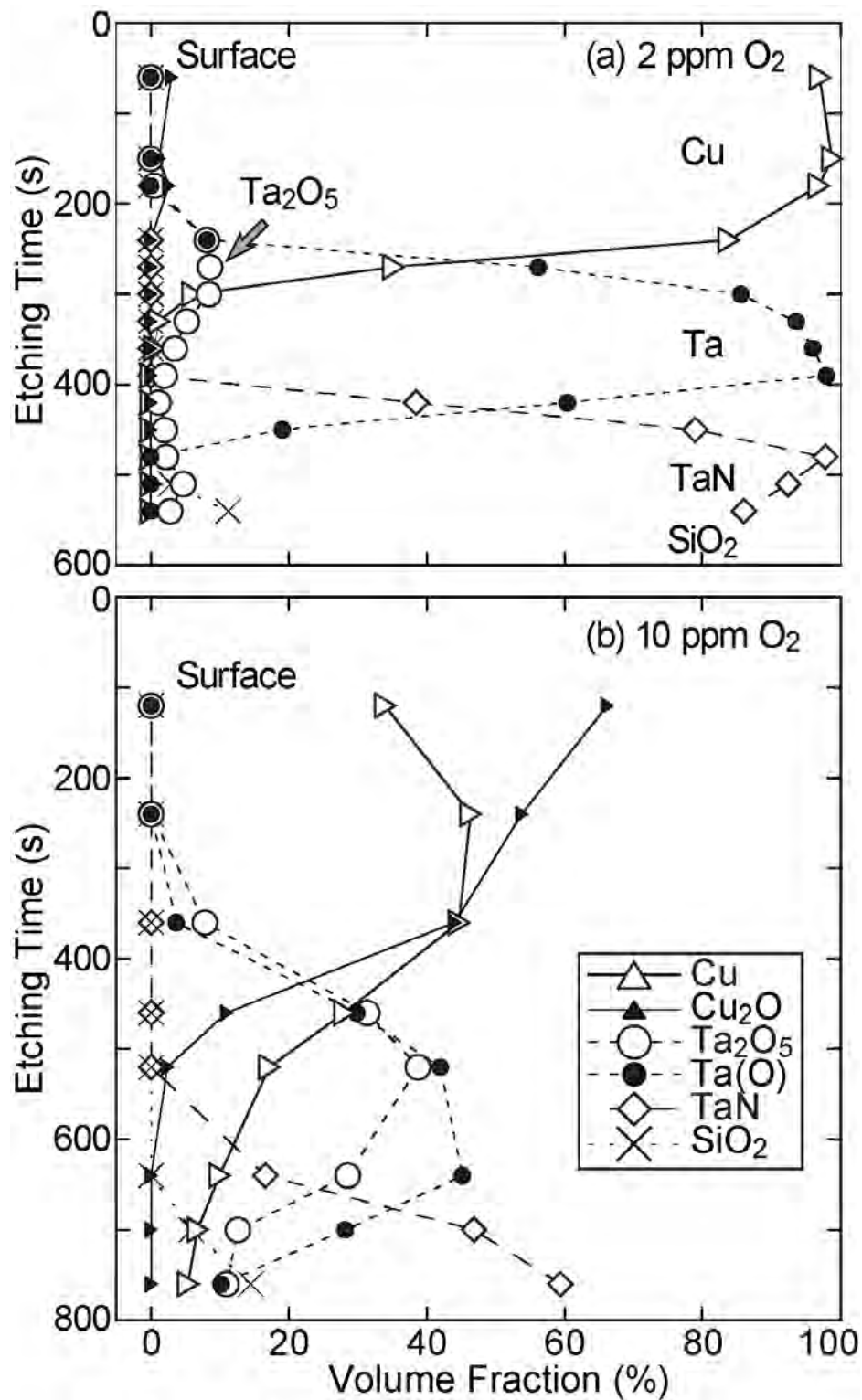


図 4.11 酸素濃度(a)2 ppm、(b)10 ppm、の雰囲気中において 400°Cで 2 時間熱処理した Cu-Ta-TaN 試料中に存在する相の深さ方向分布。

以上の結果に基づき、Ta/TaN バリアの構造およびバリア性に及ぼす酸素雰囲気熱処理の影響についてまとめる。

- (1) Ta 膜の一部は酸化され、 Ta_2O_5 が形成された。Ta 膜が優先的に酸化されたため、Ta 膜近傍の Cu 膜の酸化は抑制された。酸化されずに残存した Ta 膜中には O が固溶しており、その O 組成は熱処理雰囲気中の酸素濃度が増大するにしたがって増大した。
- (2) TaN 膜は酸素濃度 10 ppm の雰囲気中で熱処理した後も残存していたが、その厚さは熱処理雰囲気中の酸素濃度が増大するにしたがって減少した。
- (3) Ta 膜が酸化されて形成された Ta_2O_5 と Ta(O) の混合層は Cu の拡散を抑制することができなかった。一方、酸化されずに残存した TaN 膜は Cu の拡散を抑制した。

4.4 Ti 基拡散バリア層のバリア性喪失機構

前節の実験により明らかにした従来の Ta/TaN バリアのバリア性喪失機構を理解した上で、本節では Cu(Ti)/SiO₂ 試料を用いた実験により Ti 基拡散バリア層の微細構造およびバリア性が酸素ガスの影響によってどのように変化するか調べた。

図 4.12 に酸素雰囲気熱処理前後の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率を示す。横軸は熱処理雰囲気中の酸素ガス濃度である。矢印で示す酸素雰囲気熱処理前の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率は約 4.8 $\mu\Omega\text{cm}$ だった。破線で示すように、400°C、1 時間の酸素雰囲気熱処理を行った場合、雰囲気中の酸素濃度を 40 ppm まで増大させても Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率は約 4 $\mu\Omega\text{cm}$ と比較的低く、Ti 基拡散バリア層および Cu(Ti)合金膜は酸素雰囲気熱処理前と同じ構造を保っていると考えられる。一方、実線で示したように、500°C、1 時間の酸素雰囲気熱処理を行った場合、酸素濃度が 2 ppm のときは酸素雰囲気熱処理前よりも低い電気抵抗率を示したが、酸素濃度が 5 ppm 以上になると酸素濃度の増大とともに電気抵抗率は増大した。500°C、1 時間、酸素濃度 5 ppm 以上の熱処理による Ti 基拡散バリア層の構造変化または Cu(Ti)合金膜の酸化が示唆された。

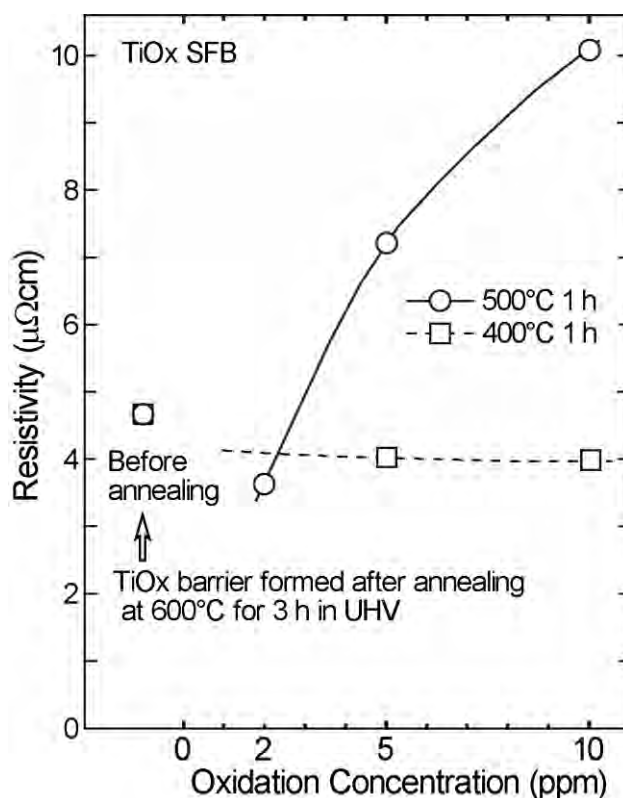


図 4.12 酸素雰囲気熱処理前後の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率。

この原因を調べるため RBS 法により試料の深さ方向元素分布を解析した。図 4.13 に酸素濃度 2 ppm、5 ppm、10 ppm の雰囲気中で 500℃、1 時間熱処理した Cu(Ti)/SiO₂ 試料の RBS スペクトルを示す。比較のため、これらのスペクトルの上に重ねて酸素雰囲気熱処理前の Cu(Ti)/SiO₂ 試料のスペクトルを破線で示す。いずれのスペクトルにおいても、690 チャンネルと 720 チャンネル付近に Ti ピークが観察された。これらはそれぞれ Cu(Ti)合金膜と SiO₂ 膜の界面に偏析した Ti と Cu(Ti)合金膜の表面に偏析した Ti を表しており、690 チャンネル付近の Ti ピークは Ti 基拡散バリア層を表している。酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した試料の RBS スペクトルは、酸素雰囲気熱処理前の試料の RBS スペクトルとほぼ重なった。これは酸素濃度 2 ppm の雰囲気での熱処理では Ti 基拡散バリア層の構造は保たれ、SiO₂ 膜中への Cu の拡散を防止したことを示している。それに対し、酸素濃度 5 ppm と 10 ppm の雰囲気中で熱処理した試料の RBS スペクトルは酸素雰囲気熱処理前の試料の RBS スペクトルと重ならなかった。つまり、これらのスペクトルは、550 チャンネル付近から 750 チャンネル付近にかけての強度が酸素雰囲気熱処理前の強度よりも大きくなっていった。これは Cu が Ti 基拡散バリア層を通過して SiO₂ 膜の方へ長距離拡散したことを示しており、Ti 基拡散バリア層のバリア性が喪失したことを示唆している。また、690 チャンネル付近の Ti ピークの幅は酸素雰囲気熱処理前に比べて熱処理後の方が広がっていた。酸素濃度 5 ppm と 10 ppm の雰囲気中で熱処理した試料では、Ti 基拡散バリア層の微細構造が変化したと考えられる。

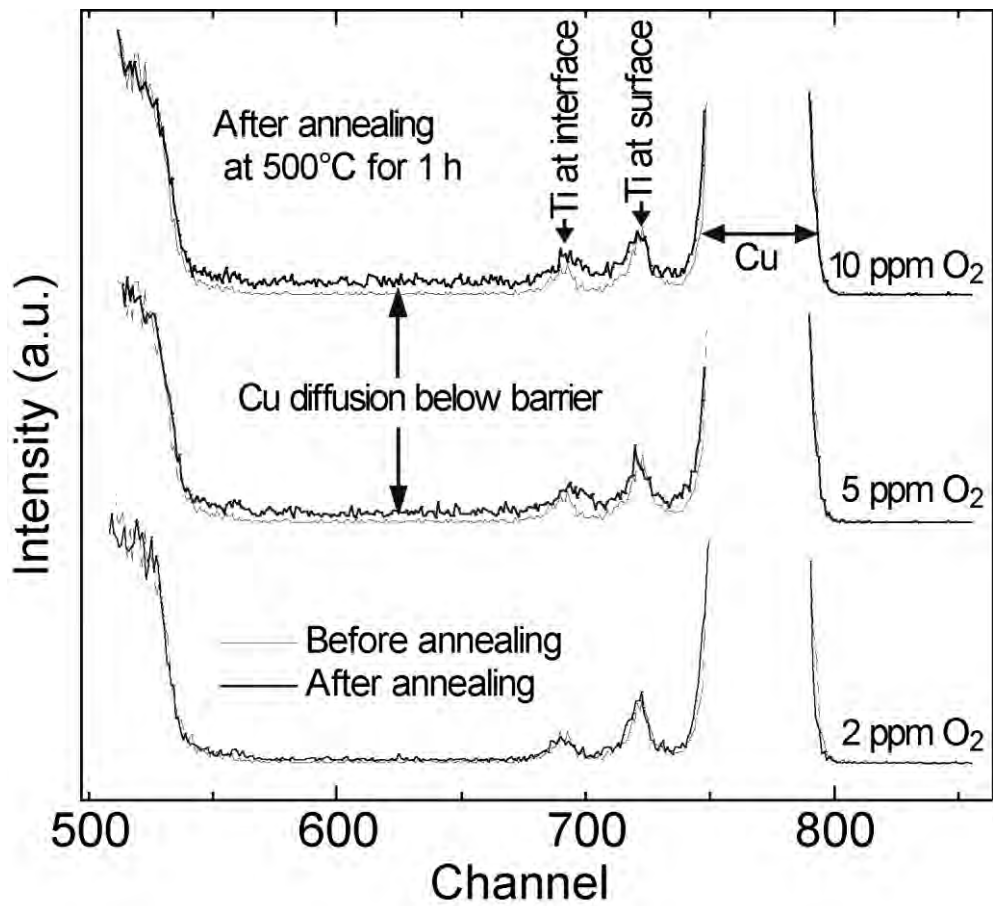


図 4.13 酸素濃度 2 ppm、5 ppm、10 ppm の雰囲気中において 500°C で 2 時間熱処理した Cu(Ti)/SiO₂ 試料の RBS スペクトル (実線)。破線は酸素雰囲気熱処理前の Cu(Ti)/SiO₂ 試料の RBS スペクトル。

図 4.14(a)と(b)はそれぞれ酸素濃度 5 ppm と 10 ppm の雰囲気中で 500℃、1 時間熱処理した Cu(Ti)/SiO₂ 試料の断面 TEM 像である。酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した試料では、Cu(Ti)合金膜と SiO₂ 膜の界面は比較的平坦であり、その界面に沿って連続かつ平坦な Ti 基拡散バリア層が観察された。それに比べ、酸素濃度 5 ppm の雰囲気中で熱処理した試料では、Cu(Ti)合金膜と SiO₂ 膜の界面は波打っており、Ti 基拡散バリア層は不連続のように見えた。Ti 基拡散バリア層が不連続となってバリア性を喪失したため、Cu が SiO₂ 膜中へ拡散したと考えられる。このように、Ti 基拡散バリア層のバリア性喪失機構は Ta/TaN バリアの場合と大きく異なっていることがわかった。Ta/TaN バリアの場合には、酸素雰囲気中で熱処理しても TaN 膜が連続膜として残存していたためバリア性はある程度保持されており、Cu の SiO₂ 膜への長距離拡散は抑制されていた。図 4.14(c)と(d)はそれぞれ図 4.14(a)と(b)において破線の円で囲んだ部分の電子回折図形である。いずれの電子回折図形においても、Cu の回折斑点に加えて Cu₂O の回折斑点が観察された。Cu₂O の回折斑点は酸素濃度 2 ppm よりも 5 ppm の雰囲気中で熱処理した試料の方が多かった。熱処理雰囲気中の酸素が Cu(Ti)合金膜中に侵入し、Cu(Ti)合金膜と Ti 基拡散バリア層の界面付近で Cu が酸化され、また、酸素濃度 2 ppm よりも 5 ppm の雰囲気中で熱処理した試料の方がより多くの Cu₂O が形成されたと考えられる。また、界面付近での Cu₂O 形成が Ti 基拡散バリア層が不連続になった原因であると示唆された。

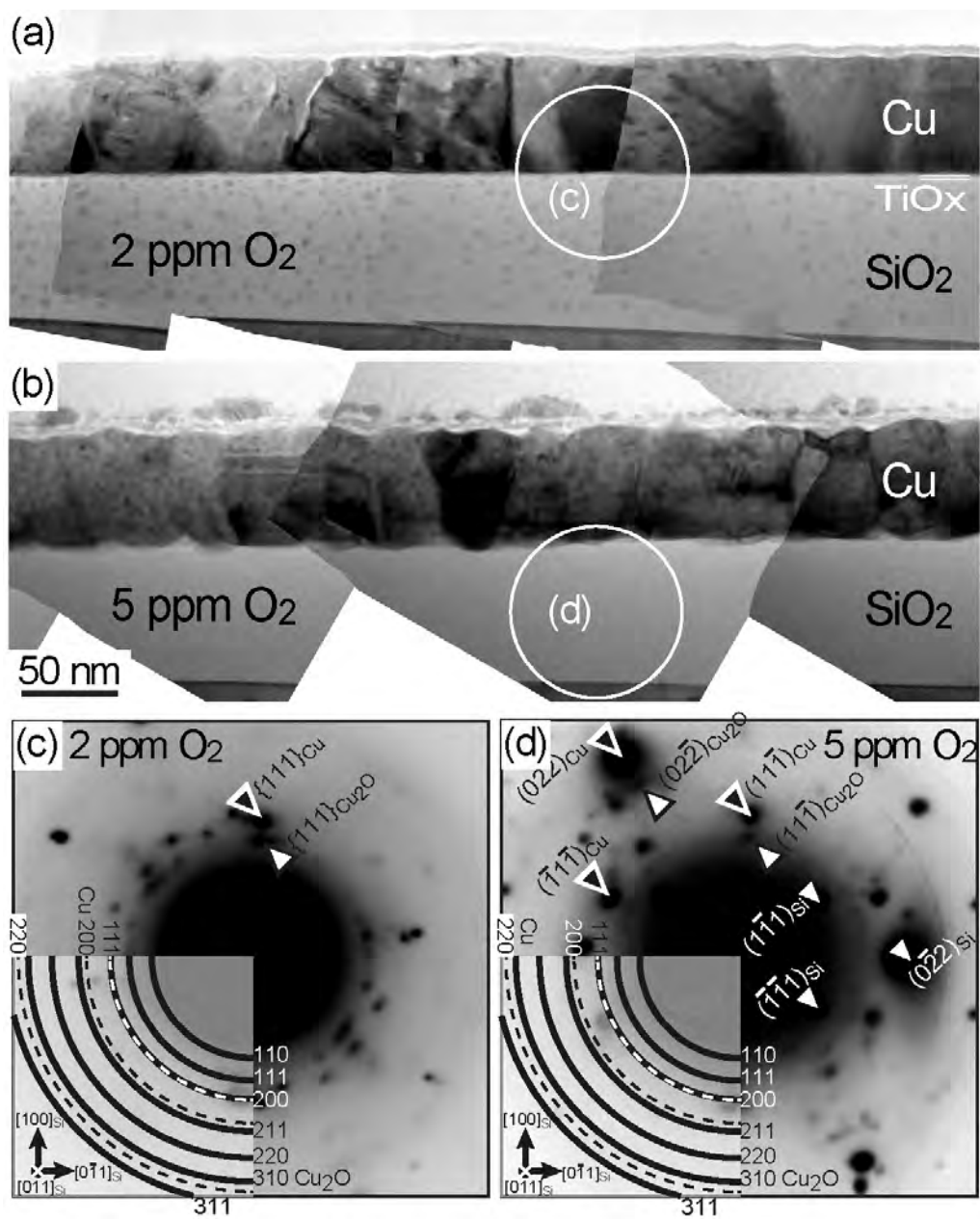


図 4.14 酸素濃度(a)2 ppm、(b)5 ppm、の雰囲気中において 500°C で 2 時間熱処理した Cu(Ti)/SiO₂ 試料の断面 TEM 像。(c) と (d) はそれぞれ (a) と (b) 中の円内から得た電子回折図形。

以上のことを確認するため、これらの試料の XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）を行った。図 4.15(a)と(b)はそれぞれ酸素濃度 2 ppm と 5 ppm の雰囲気中で 500℃、1 時間熱処理した Cu(Ti)/SiO₂ 試料中に存在する相の深さ方向分布プロファイルである。酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した試料では、Cu(Ti)合金膜の表面および Cu(Ti)合金膜と SiO₂ 膜の界面に Ti の偏析が観察された。これは RBS の結果と一致している（図 4.13）。表面と界面へ Ti が偏析したため、Cu(Ti)合金膜中の Ti 濃度は検出限界以下だった。Ti が偏析している表面と界面のそれぞれから得られた XPS スペクトルにおいて、Ti 2p ピークは化学結合シフトしており、TiO₂[4]、Ti₂O₃[4, 5]、TiO[4]という 3 種類の Ti 酸化物が形成されたことがわかった。2.4 で行った実験と同様に Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の存在比を見積もったところ、TiO₂ は 66.5 %、Ti₂O₃ は 17.5 %、TiO は 16.0 %だった。これらの値は 2.4 で行った実験の結果とよく一致しており（図 2.14）、酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した場合には Ti 基拡散バリア層の構成相はほとんど変化しないことがわかった。SiO₂ 膜中への Cu の拡散は観察されず、Ti 基拡散バリア層はバリア性を十分に保っていると考えられる。また、この XPS 測定では Cu の酸化物はほとんど観察されず、Cu は大部分が酸化せずに金属のままで存在していると考えられる。一方、酸素濃度 5 ppm の雰囲気中で熱処理した試料では、Ti 基拡散バリア層付近に Cu₂O の形成が観察された。これは Cu 膜の表面側に Cu₂O が形成された Cu/Ta/TaN 試料の結果と異なっていた。金属状態の Cu は Ti 基拡散バリア層を通過して SiO₂ 膜の方へ拡散していた。さらに、Ti の深さ方向分布プロファイル中で、Ti 基拡散バリア層を示す部分のピーク幅は、酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した試料に比べて広がった。これは図 4.14(b)の断面 TEM 像において Cu(Ti)合金膜と SiO₂ 膜の界面が波打っておりかつ Ti 基拡散バリア層が不連続であった観察結果と一致しており、Cu₂O の形成により Ti 基拡散バリア層が不連続になりバリア性が喪失したと考えられる。この試料における Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の存在比を見積もったところ、TiO₂ は 64.5 %、Ti₂O₃ は 11.5 %、TiO は 24.0 %だった。酸素濃度 2 ppm の雰囲気中で熱処理した試料と比べると、TiO₂ の割合はほぼ同じだったが、Ti₂O₃ の割合が減少し TiO の割合が増加していた。これは Ti 基拡散バリア層中の O の含有量が減少したことを意味している。Ti 基拡散バリア層中の Ti₂O₃ と TiO は酸素雰囲気中で熱処理しても TiO₂ までは酸化せず、むしろ周囲に酸素を供給していると考えられる。このため Ti 基拡散バリア層近傍の Cu が酸化して Cu₂O が形成したと考えられる。これは Cu/Ta/TaN 試料の場合に Cu 膜と Ta 膜の界面付近で Ta が優先的に酸化されたため Cu の酸化が抑制された結果と大きく異なる。

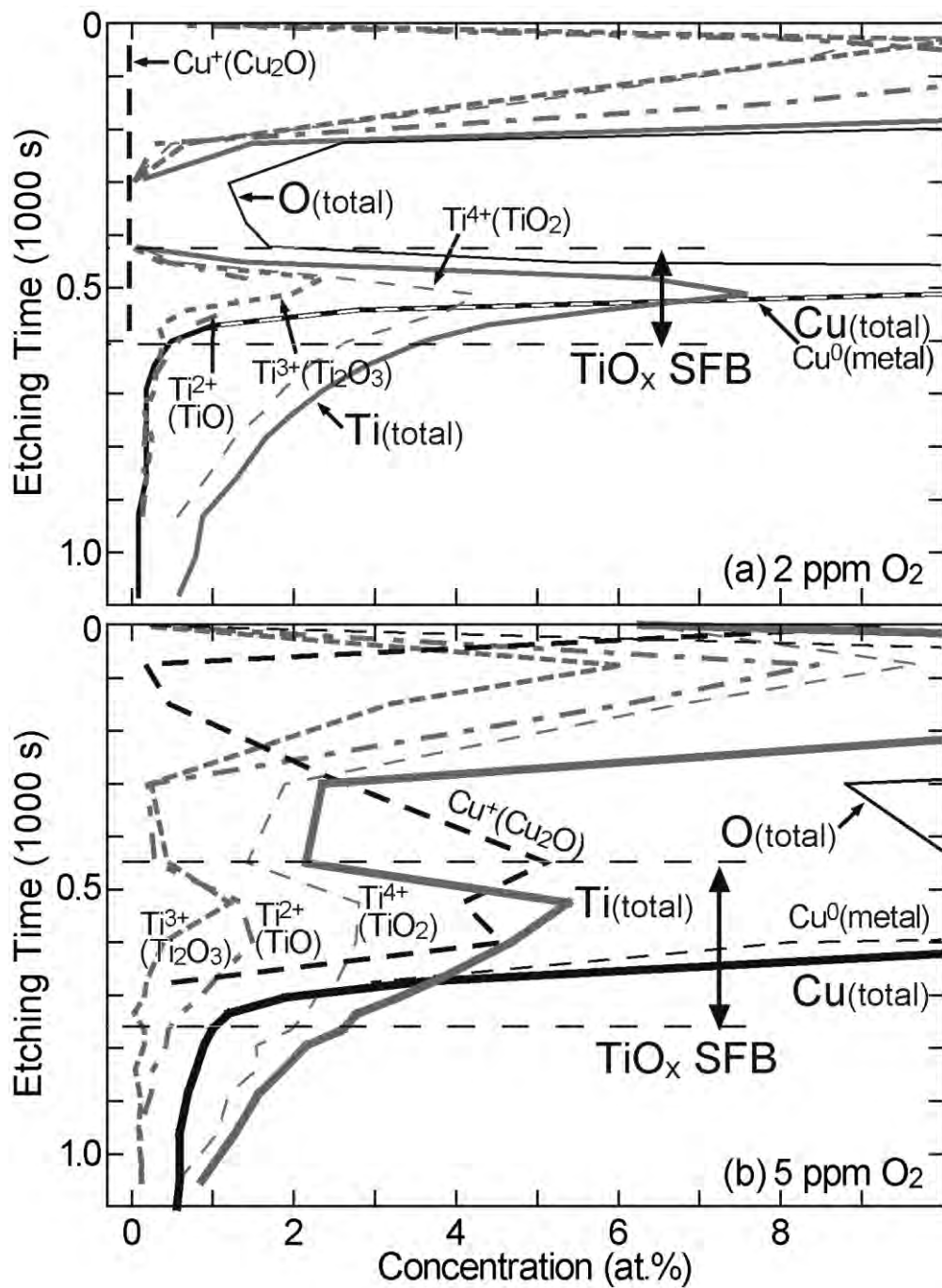


図 4.15 酸素濃度(a)2 ppm、(b)5 ppm、の雰囲気中において 500°C で 2 時間熱処理した $\text{Cu}(\text{Ti})/\text{SiO}_2$ 試料中に存在する相の深さ方向分布プロファイル。

4.5 結言

本章では、熱処理雰囲気中の酸素ガスが Ti 基拡散バリア層の微細構造を変化させ、バリア性を喪失させることを実証した。また、そのバリア性喪失機構を解明し、従来の Ta/TaN バリアの場合と異なることを明らかにした。本章で明らかにした事項は主に次の 4 つである。

- (1) 400°C、1 時間の熱処理では、雰囲気中の酸素濃度が 40 ppm と増大しても Ti 基拡散バリア層は構造変化せずバリア性は保たれた。
- (2) 500°C、1 時間の熱処理では、雰囲気中の酸素濃度が 5 ppm 以上のとき Ti 基拡散バリア層はバリア性を喪失し、Cu は SiO₂ 中へ拡散した。
- (3) 酸素濃度 5 ppm 以上の雰囲気中で 500°C、1 時間熱処理した試料では、Ti 基拡散バリア層直上の Cu が酸化して Cu₂O が形成していた。Cu₂O の形成により Ti 基拡散バリア層が不連続になり、バリア性が喪失したと考えられる。これは Ta/TaN バリアの場合と異なる機構であった。Cu/Ta/TaN 試料の場合には、酸素雰囲気熱処理により Cu 膜と Ta/TaN バリアの界面付近で Ta が優先的に酸化されるため Cu の酸化は抑制された。また、酸化されずに残存した TaN 膜が Cu の拡散を抑制した。
- (4) Ti 基拡散バリア層を構成するアモルファス状態の Ti 酸化物のうち、Ti₂O₃ と TiO は酸素雰囲気熱処理を行っても TiO₂ までは酸化しなかった。熱処理雰囲気中の酸素濃度 2 ppm から 5 ppm へ増大させると、Ti 基拡散バリア層中の TiO₂ の存在比は変化しなかったが、Ti₂O₃ の割合が減少し TiO の割合が増加した。これは Ti 基拡散バリア層中の O の含有量が減少したことを意味しており、Ti 基拡散バリア層が Cu に酸素を供給し Cu₂O の形成を促進したと考えられる。これは Cu/Ta/TaN 試料において Cu 膜と Ta/TaN バリアの界面付近で Ta が優先的に酸化されたため Cu の酸化が抑制された結果と異なっていた。

参考文献

- [1] K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, K. Kohama, K. Ito, T. Ohnishi, M. Mizuno, K. Asai, M. Murakami, H. Miyatake, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 05FD01-1 (2010)
- [2] K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, K. Kohama, K. Ito, T. Ohnishi, M. Mizuno, M. Fujisawa, M. Murakami, H. Miyatake, Interconnect Technology Conference (IITC) 2010 International, 3.2 (2010)
- [3] J.M. Sanz, S. Hofmann, J. Less-Common Mat., 92, 317 (1983)
- [4] A. A. Galuska, J. C. Uht, N. Marquez, J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 110 (1988)
- [5] W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer, G. Rocker, Surf. Sci., 139, 333 (1984)

第5章 ポーラス Low-k 膜上での Ti 基拡散バリア層自己形成反応

5.1 緒言

第4章の実験で、熱処理雰囲気中の酸素ガスが Ti 基拡散バリア層の微細構造を変化させ、バリア性を喪失させることがわかった。誘電体膜としてポーラス Low-k 膜を用いた場合、ポアに吸着した水分や酸素ガスなどの影響により不純物が Ti 基拡散バリア層と Cu の界面の性質を変化させ、EM 耐性を劣化させると考えられる。1.3.2 で述べたように、ポーラス Low-k 膜中の不純物の影響を低減させる一つの方法としてポーラス Low-k 膜上にポアシールを形成させる方法が検討されている。ポアシールはポアへの不純物の吸着を防止するとともに、吸着した不純物の放出を防止する役割がある。今後、配線遅延の低減のためポーラス Low-k 膜上に Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスを適用する場合には、信頼性向上の観点からポーラス Low-k 膜上にポアシールを形成させることが必要になると考えられ、反応に及ぼすポアシールの影響を理解しておくことが重要である。

本章では、ポアシールが形成されていないポーラス Low-k 膜（ポアシール無しポーラス Low-k 膜）とポアシールが形成されているポーラス Low-k 膜（ポアシール有りポーラス Low-k 膜）を用いて実験を行った。ポーラス Low-k 膜およびポアシールの膜厚、比誘電率 k および組成は表 5.1 に示した。まず、第2章および第3章の実験で用いたポア無し Low-k 膜（Low-k1 膜および Low-k4 膜）上とポーラス Low-k 膜（ポアシール無しおよびポアシール有りポーラス Low-k 膜）上での Ti 基拡散バリア層自己形成反応を比較し、ポーラス Low-k 膜中のポアが反応に及ぼす影響を明らかにする。また、ポアシール無しポーラス Low-k 膜とポアシール有りポーラス Low-k 膜を比較し、ポアシールが Ti 基拡散バリア層自己形成反応に及ぼす影響を明らかにする。

表 5.1 本研究で用いたポーラス Low-k 膜とポアシールの膜厚、比誘電率 k 、および組成。

名称	膜厚 (nm)	比誘電率 k	組成(at.%)				
			C	O	N	Si	H
ポーラス Low-k	235	2.5	14.3	30.7	0	18.2	36.9
ポアシール(SiCN)	6.5	-	22	0	14	24	40

5.2 実験方法

5.2.1 Cu(Ti)合金膜の成膜方法

Si{100} ウエハー上に表 5.1 に示したポーラス Low-k 膜のみまたはポーラス Low-k 膜とポアシールを成膜し、これを基板として用いた（ポアシール無しポーラス Low-k およびポアシール有りポーラス Low-k）。また比較のため表 2.1 に示したポア無し Low-k 膜（Low-k1 および Low-k4）を成膜した基板も用いた。Low-k 膜中への水分等の残留を防ぐため、これらの基板は液体による洗浄はせず、N₂ ガスを吹き付けて表面のホコリ等を除去した。Cu(Ti)合金膜は 2.2.2、3.2.1 および 4.2.1 と同様の RF マグネトロンスパッタリング法で成膜した。Cu(Ti)合金膜の熱処理前の初期 Ti 組成は約 1 at.% であり、必要に応じて約 5 at.% のものも用いた。Cu(Ti)合金膜の膜厚は RBS 測定、TEM 観察、電気抵抗率測定に用いた試料では約 360 nm とし、XPS 測定に用いた試料では約 70 nm とした。RBS 測定に用いた試料では必要に応じて Cu(Ti)合金膜上に TaN を成膜した。TaN 膜の成膜方法は 4.2.3 と同様である。

5.2.2 熱処理

RBS 測定、TEM 観察、および電気抵抗率測定に用いた試料は石英管と電気炉を用いて Ar 雰囲気中で熱処理した。熱処理時間は 2 ~ 72 時間、熱処理温度は 400°C ~ 600°C とした。また XPS 測定に用いた試料は UHV 中で 600°C、2 時間熱処理した。これらの具体的方法は 2.2.4 と同様である。

5.2.3 評価方法

試料の深さ方向の元素分布解析のため RBS 法を用いた。RBS 法の原理および解析方法の詳細は補章 A に記述した。Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率測定には van der Pauw 法を用いた。また試料の断面 TEM 観察および XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）を行った。これらの具体的方法は 2.2.5、3.2.3 および 4.2.5 と同様である。

5.3 Ti 基拡散バリア層自己形成反応に及ぼすポアの影響

図 5.1 は Ar 雰囲気中で 400°C、2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k、Cu(1 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k、Cu(1 at.%Ti)/Low-k1、Cu(1 at.%Ti)/Low-k4 試料の RBS スペクトルである。これら 4 つの試料は同じ石英管内で同時に熱処理した。Cu(Ti)合金膜の表面および Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面に偏析した Ti のピークが観察された。表面では Ar 雰囲気中の酸素と Ti が反応して Ti 酸化物を形成し、界面では Ti 基拡散バリア層が形成されたと考えられる。このようにポーラス Low-k 膜（ポアシール無しポーラス Low-k およびポアシール有りポーラス Low-k）を用いた試料でもポア無し Low-k 膜（Low-k1 および Low-k4）を用いた場合と同様に Ti 基拡散バリア層が自己形成されることがわかった。いずれの試料においても 550 チャンネル付近の Cu ピークの立ち上がりは明瞭だった。これは Cu が誘電体膜側へ拡散していないことを示しており、Ti 基拡散バリア層が Cu の拡散を抑制したと考えられる。図 5.2 は上記 4 つの試料について、熱処理後の界面への Ti 偏析量と Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率の関係を示したグラフである。界面への Ti 偏析量は RBS スペクトルのフィッティングにより求めた。特にポアシール有りポーラス Low-k 膜を用いた試料では、5.4 で詳しく述べるように、界面に偏析した Ti のピークを 2 つのガウス関数を用いてフィッティングした。熱処理後の界面への Ti 偏析量は 4 つの試料でほぼ同じであった。これは熱処理後の Cu(Ti)合金膜中に残留した Ti 量が 4 つの試料でほぼ同じことを示唆している。それに対し、Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率はポア無し Low-k 膜を用いた試料よりもポーラス Low-k 膜を用いた試料の方が低かった。これらの結果から、4 つの試料の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率の違いは、残留 Ti の量の違いによるものではなく、Cu(Ti)合金膜の微細組織の違いによるものと推察された。

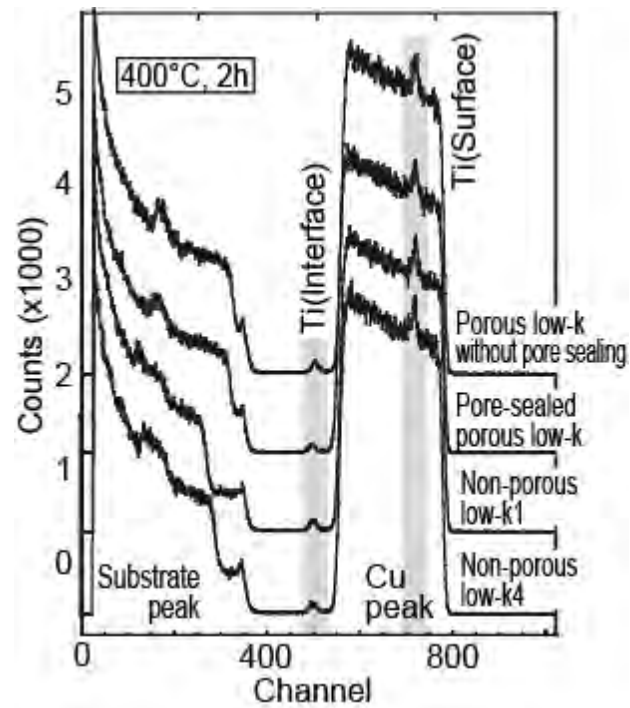


図 5.1 Ar 雰囲気中において 400°C で 2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/Low-k 試料の RBS スペクトル。

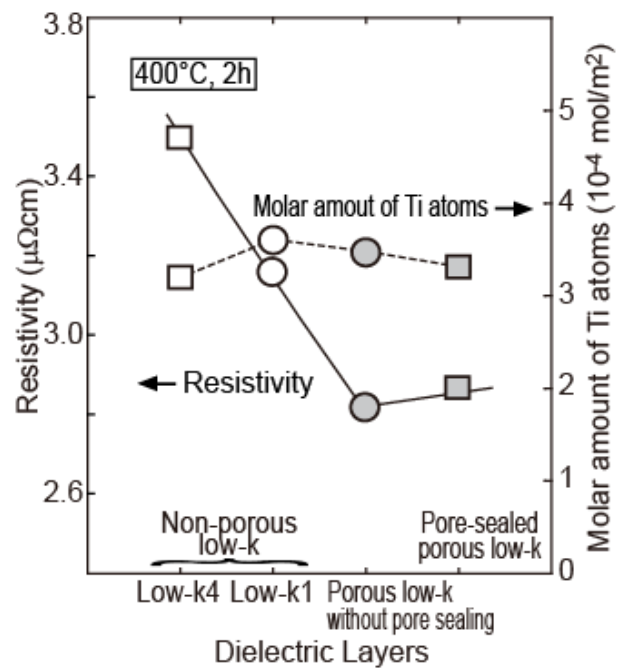


図 5.2 Ar 雰囲気中において 400°C で 2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/Low-k 試料の電気抵抗率および界面偏析 Ti 量。

この原因を調べるため Cu(Ti)合金膜の微細組織を断面 TEM により観察した。図 5.3(a)および(b)はそれぞれ Ar 雰囲気中で 400°C、2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k および Cu(1 at.%Ti)/Low-k1 試料の断面 TEM 像である。いずれの試料でも Ti 基拡散バリア層の厚さはほぼ同じだった。Cu(Ti)合金膜中の結晶粒はポーラス Low-k 膜上の方が Low-k1 膜上よりも粗大化していた。Cu(1 at.%Ti)/Low-k1 試料では粒成長せず微細粒のままの部分も観察された。ポーラス Low-k 膜上の方がポア無し Low-k 膜上よりも Cu(Ti)合金膜の結晶粒成長が速かったと考えられる。これらの結果は界面に偏析した Ti の量がほぼ同じだったにもかかわらず ポーラス Low-k 膜上の Cu(Ti)合金膜の方が Low-k1 膜上の Cu(Ti)合金膜よりも電気抵抗率が低かった図 5.2 の結果と一致する。

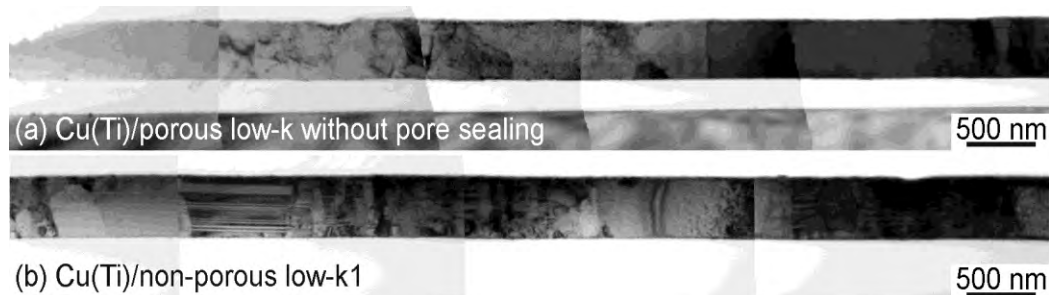


図 5.3 Ar 雰囲気中において 400°C で 2 時間熱処理した (a) Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k、(b) Cu(1 at.%Ti)/Low-k1、の断面 TEM 像。

Cu(Ti)合金膜の結晶粒成長速度が異なった原因を調べるため、3.3 と同様の RBS 法を用いてポーラス Low-k 膜上での Ti 基拡散バリア層自己形成反応の速度を解析した。この解析では RBS スペクトル中の Ti ピークを観察しやすくするため Cu(Ti)合金膜の初期 Ti 組成を 5 at.% と大きくした試料を用いた。また、界面に偏析した Ti の量を正確に測定するため、Cu(Ti)合金膜の表面に TaN 膜を約 30 nm 形成してキャップし、表面での Ti 酸化物の形成を抑制した。図 5.4(a)は Ar 雰囲気中で 400°C で熱処理した Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k 試料の RBS スペクトルの時間変化を示している。Cu(Ti)合金膜の表面への Ti の偏析は観察されず、界面での Ti 基拡散バリア層の形成のみが観察された。これらのスペクトルから界面に偏析した Ti の物質質量 n を算出した。図 5.4(b)は Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k 試料についての n の熱処理時間依存性である。また比較として図 3.8(b)で示した Cu(5 at.%Ti)/Low-k1 および Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 試料についての n を重ねてプロットした。Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k 試料においては、熱処理開始から 2 時間後には n の値は飽和値に近い値となった。それに対し、Cu(5 at.%Ti)/Low-k1 および Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ 試料においては、 n が飽和値に達するまでに 20 時間程度を要していた。これはポーラス Low-k 膜上の Ti 基拡散バリア層自己形成反応がポア無しの誘電体膜上よりも速いことを示している。一方、熱処理時間が十分に経過した後にはいずれの試料でも n の値はほぼ同じとなった。これは図 5.2 に示したように Cu(1 at.%Ti)/ポーラス Low-k 膜と Cu(1 at.%Ti)/ポア無し Low-k 膜上のいずれにおいても熱処理後の界面偏析 Ti 量がほぼ同じ値になった結果と一致する。これらの結果から、ポーラス Low-k 膜上では Cu(Ti)合金膜中の Ti が熱処理初期に速やかに消費され残留 Ti によって粒界移動が阻害されなくなったため、Cu(Ti)合金膜の結晶粒成長の開始が早く、結晶粒径が大きくなったと考えられる。それに対し、ポア無し誘電体膜上では結晶粒成長の開始が遅かったため、熱処理後の結晶粒径は小さいままであった。このように、最終的な Ti の反応量は同じであっても、結晶粒成長の開始時期の違いにより結晶粒径に差異が生じた。ポーラス Low-k 膜はポアによって表面積が増大しており、Ti と反応する面積が増大したことにより、反応速度が増大したと推察される。これを確かめるためには 3.3 と同様の RBS 法を用いた解析により反応速度の式における係数 Z を測定すればよいが、ポーラス Low-k 膜と Ti の反応速度が非常に速く、短時間の熱処理で n が飽和値に達してしまうため、詳細な解析を行うことはできなかった。

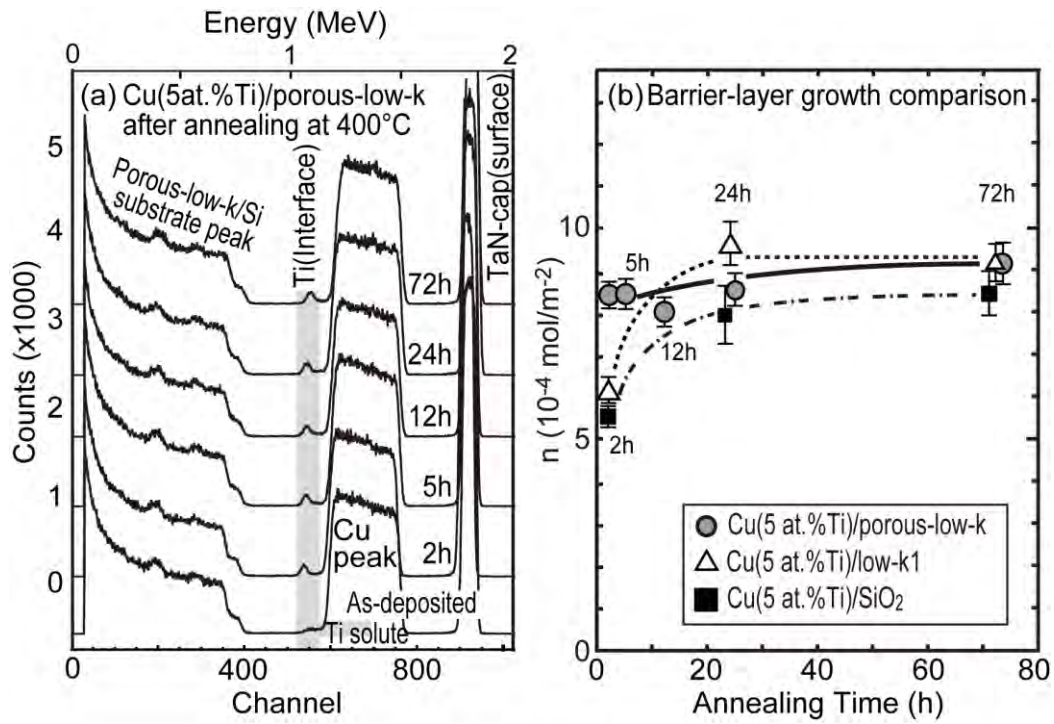


図 5.4 (a)Ar 雰囲気中において 400°C で熱処理した Cu(5 at.%Ti)/ポアシーラ無しポーラス Low-k の RBS スペクトルの熱処理時間依存性。(b)Cu(5 at.%Ti)/ポアシーラ無しポーラス Low-k における界面偏析 Ti 量の熱処理時間依存性 (実線)。破線は Cu(5 at.%Ti)/Low-k1 および Cu(5 at.%Ti)/SiO₂ における界面偏析 Ti 量の時間依存性 (図 3.8(b)から抜粋)。

5.4 Ti 基拡散バリア層自己形成反応に及ぼすポアシールの影響

図 5.5(a)および(b)はそれぞれ Ar 雰囲気中で 2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k および Cu(1 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k 試料の RBS スペクトルの熱処理温度依存性を表している。いずれの試料においても、熱処理前には Cu(Ti)合金膜は均一な固溶体を形成していたのに対し、熱処理後には Cu(Ti)合金膜の表面および Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面に偏析した Ti のピークが観察された。表面では Ar 雰囲気中の酸素と Ti が反応して Ti 酸化物を形成し、界面では Ti 基拡散バリア層が形成されたと考えられる。いずれの試料においても 575 チャンネル付近の Cu ピークの立ち上がりは明瞭だった。これは Cu が誘電体膜側へ拡散していないことを示しており、Ti 基拡散バリア層が Cu の拡散を抑制したと考えられる。これらの結果は図 5.1 と同様だった。図 5.6(a)および(b)はそれぞれ図 5.5(a)および(b)の熱処理後のスペクトルの 500 チャンネルから 600 チャンネルの部分（界面に偏析した Ti のピークに相当する部分）を拡大したものである。図 5.6(a)では 540 チャンネル付近の Ti のピークは 1 つであり、これまでの種々の Cu(Ti)/誘電体膜試料と同様のピーク形状だった。それに対し、図 5.6(b)では 536 チャンネルおよび 560 チャンネル付近にそれぞれ 1 つずつ、合わせて 2 つの Ti ピークが観察された。Ti 基拡散バリア層が 2 層構造になっており、それぞれ Ti とポアシールが反応してできた層（界面反応層①）と Ti とポーラス Low-k 膜が反応してできた層（界面反応層②）であると考えられる。界面に偏析した Ti の物質質量 n を算出するため、3.3 と同様の方法でこれらの RBS スペクトルのフィッティングを行った。ただし、ポアシール有りポーラス Low-k 膜を用いた試料については、界面に偏析した Ti のピークは界面反応層①と界面反応層②の 2 つのガウス関数を用いてフィッティングした。図 5.7(a)および(b)にその典型的な結果を示す（400°C、2 時間熱処理後）。 R_{wp} および S の値は図中に示している。 S の値は 1.3 よりも小さく、フィッティング関数は測定値によく一致していた。他の試料についても同様のフィッティング結果が得られた。このようにして得たフィッティング関数から n を算出した。図 5.8(a)は n の熱処理温度依存性である。ポアシール有りの試料ではポアシール無しの試料よりも合計の n の値が大きかった。またポアシール有りの試料では、界面反応層①から算出した n の値は界面反応層②から算出した n の値よりも小さかった。さらに界面反応層①から得た n の値は熱処理温度が 400°C と 500°C の場合ほぼ同じだった。これらの結果から、界面反応層①は Ti とポアシール（厚さ 6.5 nm の SiCN 膜）の反応によって形成され、界面反応層②は Ti とポーラス Low-k 膜の反応によって形成されたことが示唆された。界面反応層①から算

出した n の値が熱処理温度 600°C のときに大きくなったのは、 600°C の熱処理によって Ti とポアシールおよびポーラス Low-k 膜の反応が促進され、RBS スペクトルフィッティング時に界面反応層①と界面反応層②の分離が困難になったためと考えられる。図 5.8(b) はこれらの試料の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率である。ポアシール有りの試料およびポアシール無しの両方の試料において、熱処理温度の増大とともに Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率は低減した。これは Ti 基拡散バリア層の形成により Cu(Ti)合金膜中の Ti が消費されたためと考えられる。実際、熱処理後の Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率は、 n の値が大きかったポアシール有りの試料の方が n の値が小さかったポアシール無しの試料よりも低かった(図 5.8(a))。また、5.3 の実験結果と同様に、Cu(Ti)合金膜中の残留 Ti 量の違いにより結晶粒径に違いが生じ、電気抵抗率に違いが生じたことも考えられる。

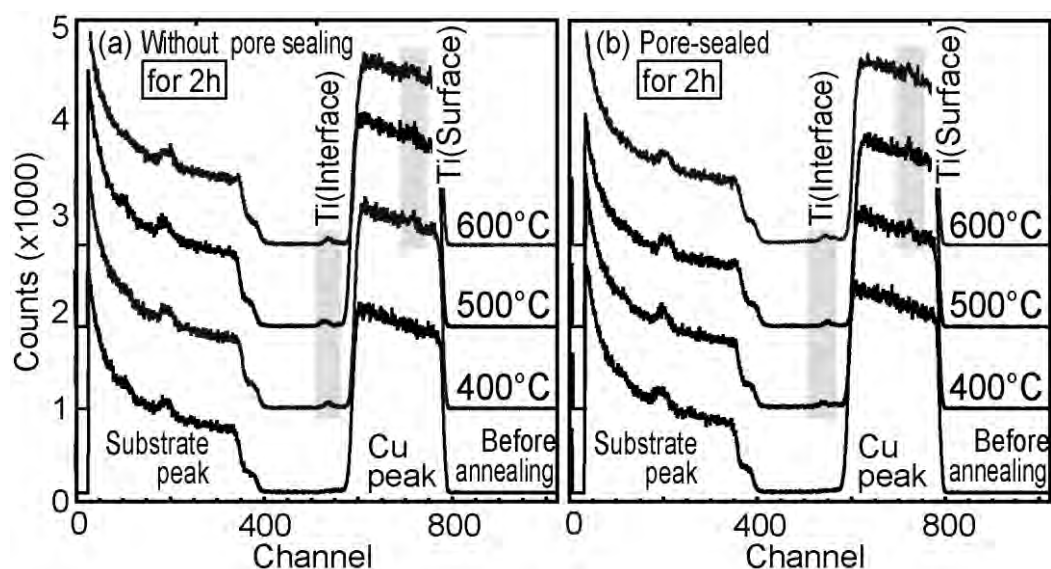


図 5.5 Ar 雰囲気中で 2 時間熱処理した(a)Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k、(b)Cu(1 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k、の RBS スペクトルの熱処理温度依存性。

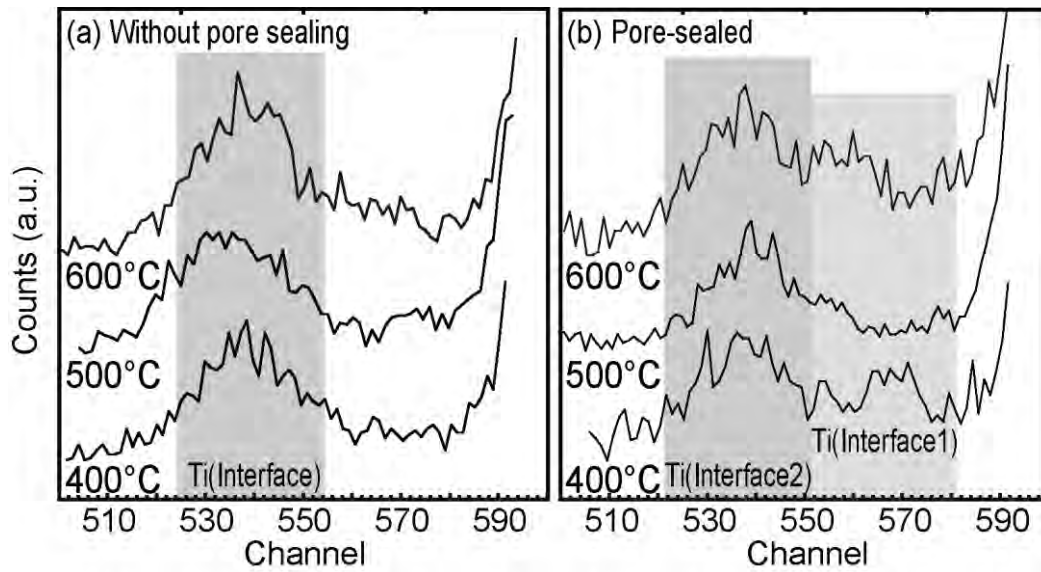


図 5.6 (a)図 5.5(a)、(b)図 5.5(b)、の RBS スペクトルの 500 チャンネルから 600 チャンネルの部分の拡大図。(b)では界面反応層① (Ti(Interface1)) および界面反応層② (Ti(Interface2)) が観察された。

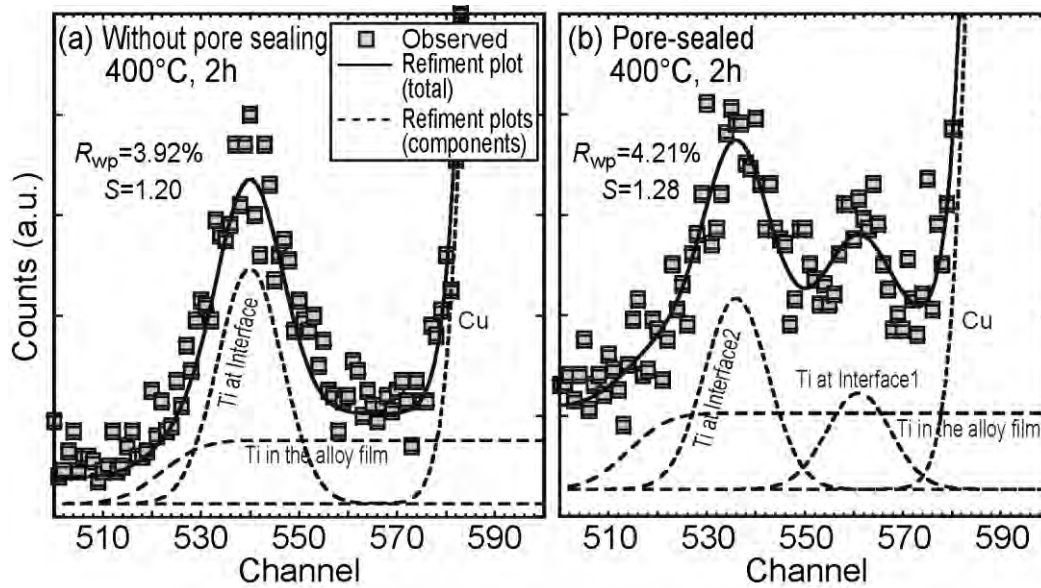


図 5.7 Ar 雰囲気中において 400°C で 2 時間熱処理した(a)Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k、(b) Cu(1 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k、の RBS スペクトルのフィッティング結果。

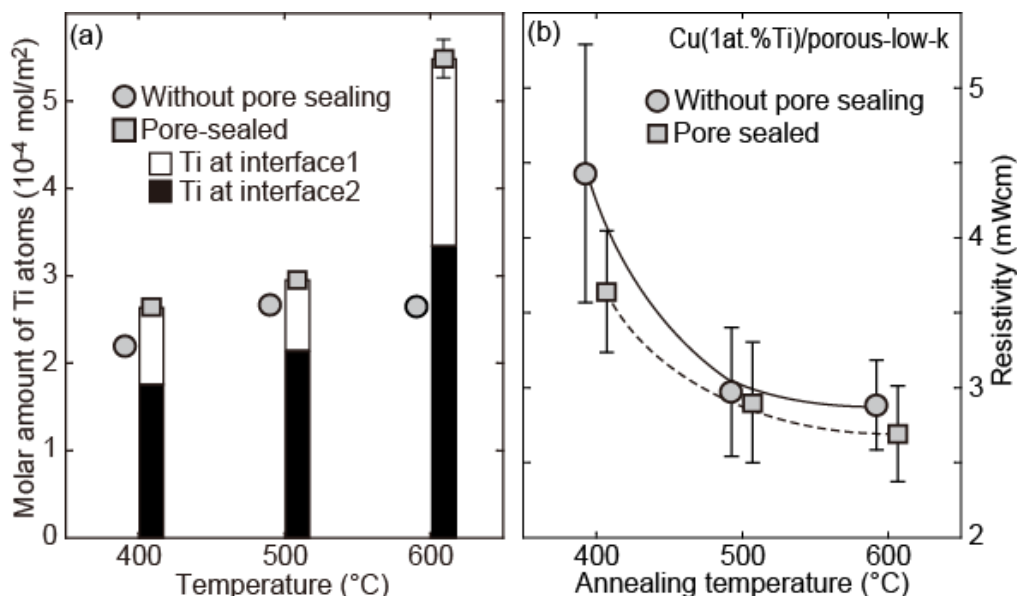


図 5.8 Cu(1 at.%Ti)/ポーラス Low-k 試料についての(a)界面偏析 Ti 量 n 、(b)電気抵抗率、の熱処理温度依存性。

Cu(Ti)合金膜の結晶粒径や微細組織の違いを確認するため断面 TEM 観察を行った。図 5.9(a)と(b)は Ar 雰囲気中で 600°C 、2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k 試料の断面 TEM 像および電子回折図形である。また図 5.9(c)は Ar 雰囲気中で 600°C 、2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k 試料の断面 TEM 像である。図 5.9(a)と(c)の断面 TEM 像から、両試料の Cu(Ti)合金膜の微細組織には明らかな違いがあることがわかった。つまりポアシール無しの試料では比較的微細な柱状組織が観察されたのに対し、ポアシール有りの試料では粗大な柱状組織が観察された。これはポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率が低かった結果と一致する (図 5.8(b))。また、Cu(Ti)合金膜とポアシール無しポーラス Low-k 膜の界面は比較的凹凸が大きく (図 5.9(a))、これはポーラス Low-k 膜の表面粗さ反映したものと考えられる。それに対し、Cu(Ti)合金膜とポアシール有りポーラス Low-k 膜の界面は平坦だった (図 5.9(c))。どちらの試料においても Ti 基拡散バリア層は非常に薄かった。ポアシール無しの試料では Ti 基拡散バリア層の厚さは約 10 nm だったが(図 5.9(a))、ポアシール有りの試料では Ti 基拡散バリア層を観察するのは困難だった (図 5.9(c))。図 5.9(b)の電子回折図形の解析の結果、ポアシール無しの試料では Ti 基拡散バリア層中に TiC 多結晶が形成されていることがわかった。しかし、ポアシール有りの試料では電子回折図形の中に Cu 以外の回折パターンは観察されなかった。

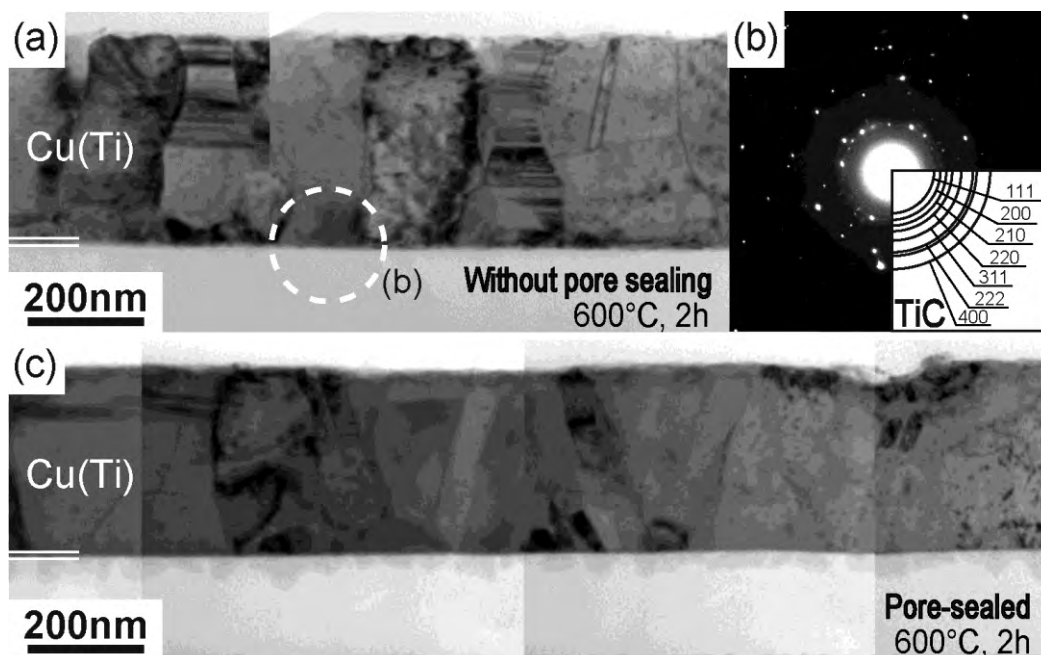


図 5.9 Ar 雰囲気中において 600°C で 2 時間熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k 試料の(a)断面 TEM 像、(b)電子回折図形。(c)同様に熱処理した Cu(1 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k 試料の断面 TEM 像。

Ti 基拡散バリア層中の Ti 化合物、特にアモルファス Ti 化合物を同定するため XPS 測定（同時 Ar イオンエッチング）を行った。XPS 測定に用いた試料は Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k および Cu(5 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k 試料であり、Cu(Ti)合金膜の膜厚は約 70 nm とした。図 5.10(a)はポアシール無しの試料およびポアシール有りの試料における Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の存在比を表したグラフである。ポアシール無しおよびポアシール有りのどちらの試料においても、Ti 基拡散バリア層中の Ti は大部分が TiO[1]、Ti₂O₃[1, 2]、TiO₂[1]の Ti 酸化物になっており、TiC[1]も形成されていた。それに加えてポアシール有りの試料では Ti 基拡散バリア層中に TiN[3]も形成されていた。断面 TEM 観察および電子回折図形の解析結果では、ポアシール無しの試料では Ti 基拡散バリア層中の結晶として TiC のみが同定され、ポアシール有りの試料では結晶は同定されなかった（図 5.9）。このことから、ポアシール無しの試料において Ti 基拡散バリア層中に形成された TiC は多結晶であり、Ti 酸化物はアモルファス状態であると考えられる。本実験で用いたポーラス Low-k 膜の C 組成は 14.3 at.%であり、これは Low-k4 膜の C 組成（～14 at.%）よりも大きい。そのためこれは 2.3 で明らかにした Ti 化合物結晶相の決定の法則に矛盾せず、誘電体膜の C 組成が 14.3 at.%以上のときは TiC 結晶が形成されと考えられる。またポアシール有りの試料において Ti 基拡散バリア層中に形成された TiC、TiN およ

び Ti 酸化物はいずれもアモルファスであると考えられる。2.3 の実験ではいずれの誘電体膜を用いた試料でも Ti 基拡散バリア層中には Ti 化合物の結晶相 (TiC または TiSi) が形成されていたが、ポアシール有りポーラス Low-k 膜を用いた場合に Ti 化合物の結晶相が形成されなかった理由は明らかではない。図 5.10(b)と(c)はそれぞれポアシール無しの試料およびポアシール有りの試料における Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の存在比の深さ方向分布を表したグラフである。いずれの試料でも TiC と TiN はともに Ti 基拡散バリア層中で Cu(Ti)合金膜に近い側に多く形成されていた。断面 TEM 観察および電子回折図形の解析では TiC 結晶の一部と Cu の結晶方位関係が観察されており、これは TiC が Cu と接触していることを示している。またポアシール有りの試料における TiN の形成はポアシール (SiCN 膜) と Ti の反応が起こったことを示しており、これは図 5.5(b)および図 5.6(b)の RBS スペクトル中で Ti ピークが 2 つ観察された結果と一致する。それに対し、アモルファス状態の Ti 酸化物は Ti 基拡散バリア層中で誘電体膜に近い側に多く形成されていた。アモルファス状態の Ti 酸化物は誘電体膜の直上で連続膜として存在していると考えられる。これらの傾向は 2.4 の結果と同様であり、ポーラス Low-k 膜上に自己形成された Ti 基拡散バリア層も十分なバリア性を持つことが期待される。

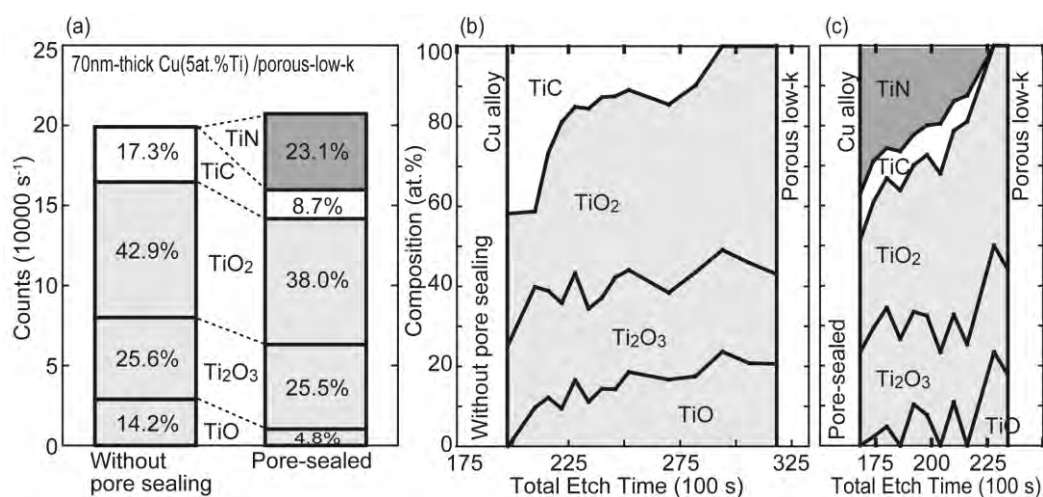


図 5.10 (a)Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k および Cu(5 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k における Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の存在比。(b)と(c)はそれぞれ Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k および Cu(5 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k における Ti 基拡散バリア層中の Ti の化学状態別の存在比の深さ方向分布。

以上の結果に基づき、図 5.11 にポアシール無しおよびポアシール有りの試料の熱処理前後の断面模式図を示す。いずれの試料でも熱処理後には Ti 基拡散バリア層中でアモルファス状態の Ti 酸化物が連続膜として形成されており、十分なバリア性を持つことが示唆された。熱処理後に界面に偏析した Ti 量はポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が多かった。これにより、ポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が Cu(Ti)合金膜の結晶粒径が増大するとともに電気抵抗率が低減した。また、ポアシール有りの試料の方が Ti 基拡散バリア層は平坦だった。このように、ポアシール有りポーラス Low-k 膜上への Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスの適用が有望であることが示唆された。

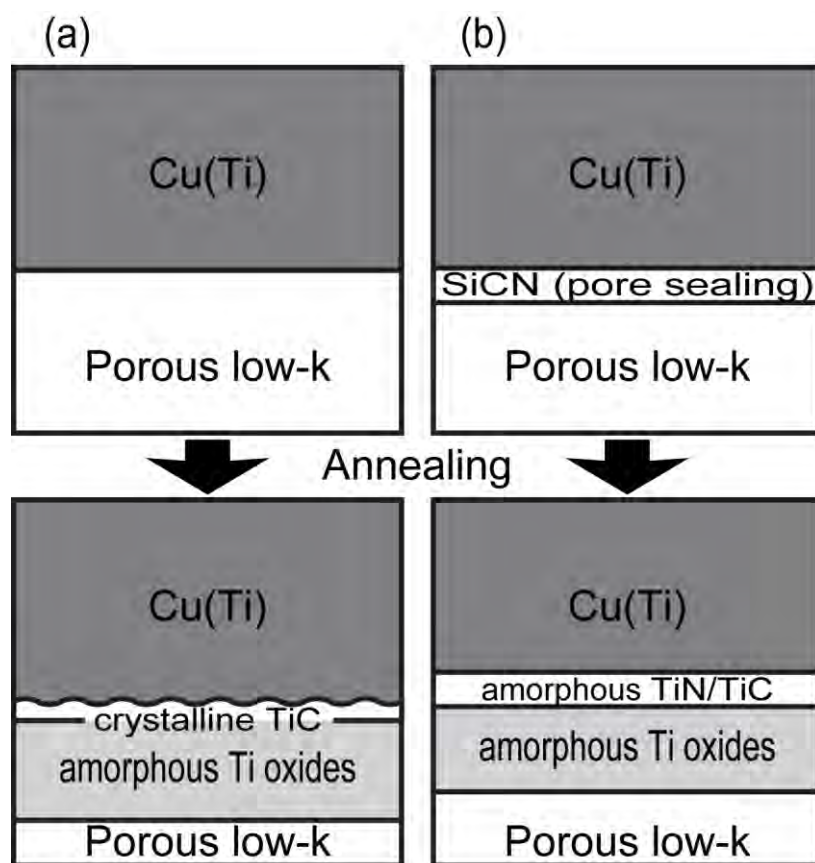


図 5.11 (a)Cu(5 at.%Ti)/ポアシール無しポーラス Low-k、(b)Cu(5 at.%Ti)/ポアシール有りポーラス Low-k、の熱処理前後の断面微細構造の模式図。

5.5 結言

本章では、ポーラス Low-k 膜上での Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスを検討し、反応に及ぼすポアおよびポアシールの影響を明らかにした。本章で明らかにした事項は主に次の4つである。

ポーラス Low-k 膜とポア無し Low-k 膜の比較

- (1) いずれの試料でも熱処理時間が十分に経過した後に界面に偏析した Ti の量はほぼ同じだった。しかし、Cu(Ti)合金膜の電気抵抗率はポーラス Low-k 膜を用いた試料の方がポア無し Low-k 膜を用いた試料よりも大幅に低減した。
- (2) 熱処理後の Cu(Ti)合金膜の結晶粒径はポーラス Low-k 膜を用いた試料の方がポア無し Low-k 膜を用いた試料よりも大きかった。
- (3) ポーラス Low-k 膜を用いた試料の方がポア無し Low-k 膜を用いた試料よりも Ti 基拡散バリア層自己形成反応の速度が速かった。ポーラス Low-k 膜上では Cu(Ti)合金膜中の Ti が熱処理初期に速やかに消費され残留 Ti によって粒界移動が阻害されなくなったため、Cu(Ti)合金膜の結晶粒成長の開始が早く、結晶粒径が大きくなったと考えられる。それに対し、ポア無し誘電体膜上では結晶粒成長の開始が遅かったため、熱処理後の結晶粒径は小さいままであった。このような理由で、最終的な Ti の反応量は同じであっても、結晶粒成長の開始時期の違いにより結晶粒径に差異が生じたと考えられる。

ポアシール無しポーラス Low-k 膜とポアシール有りポーラス Low-k 膜の比較

- (4) いずれの試料でも Ti 基拡散バリア層中でアモルファス状態の Ti 酸化物が連続膜として存在しており、十分なバリア性を持つことが示唆された。一方で、熱処理後に界面に偏析した Ti 量はポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が多かった。これにより、ポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が Cu(Ti)合金膜の結晶粒径が増大するとともに電気抵抗率が低減した。また、ポアシール有りの試料の方が Ti 基拡散バリア層は平坦だった。ポアシール有りポーラス Low-k 膜上への Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスの適用が有望であることが示唆された。

参考文献

- [1] A. A. Galuska, J. C. Uht, N. Marquez, J. Vac. Sci. Technol. A, 6, 110 (1988)
- [2] W. Gopel, J. A. Anderson, D. Frankel, M. Jaehnig, K. Phillips, J. A. Schafer, G. Rocker, Surf. Sci., 139, 333 (1984)
- [3] B. J. Burrow, A. E. Morgan, R. C. Ellwanger, J. Vac. Sci. Technol. A, 4, 2463 (1986)

第 6 章 Cu 膜中の室温結晶粒成長と双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性と拡散バリア層の影響

6.1 緒言

6.1.1 Cu 膜中の結晶粒成長

1.3.1 で述べたように、Cu 配線中の Cu 結晶粒粗大化により電気抵抗率の低減が期待される。そのため以下に示すようにこれらについては過去に多くの知見が報告されている[1-9]。特に Cu 配線は拡散バリア層に取り囲まれており、粒成長は拡散バリア層の影響を強く受ける。例えば Ta や Ti バリア上に成膜した Cu 膜は強い{111}配向を示し、タングステンバリアや SiO₂ 基板上に成膜した Cu 膜には{111}配向粒に加えて{100}配向粒が含まれる。そして、強い{111}配向の Cu 膜では室温結晶粒成長が抑制され、{100}配向粒を含む Cu 薄膜では室温粒成長が促進される。これらはいずれも Cu 粒成長速度の Cu 膜配向性依存性を示しているが、Cu 膜が強い{111}配向かそうでないかという定性的な議論であり、Cu 粒成長と Cu 膜配向性の定量的な関係や機構が不明である。また、拡散バリア層が Cu 膜配向性に及ぼす影響もわかっていない。

6.1.2 Cu 膜中の双晶形成

Cu は他の fcc 純金属に比べ積層欠陥エネルギーが小さく、双晶が形成されやすいことが知られている。例えば Cu の積層欠陥エネルギーは $40 \sim 80 \text{ mJ/m}^2$ [10-12]であるのに対し、Al のそれは $220 \sim 350 \text{ mJ/m}^2$ [10]、Ni は 200 mJ/m^2 [10]である。双晶境界は他の一般の結晶粒界よりも整合性が高くほとんど伝導電子の散乱に寄与しないため[13]、Cu 中に多数の双晶が形成されても電気抵抗率の上昇は小さい（図 6.1）[14, 15]。一方、双晶境界は一般の結晶粒界と同様、転位の動きを阻害するため、ホール・ペッチの式に従って Cu の機械的強度を強化する（図 6.2）[14, 15]。また、一般の粒界に比べて双晶境界は脆化しにくいことが知られており、双晶形成により Cu 配線の高強度・高靱性化が期待できる。さらに、Cu 配線中に双晶を形成することで EM 耐性が向上するという報告がある[16, 17]。これらのことから、Si-ULSI デバイスの Cu 配線中に双晶を形成させることで高強度・高靱性化と電気抵抗率増大抑制・EM 耐性向上を両立できる可能性がある。

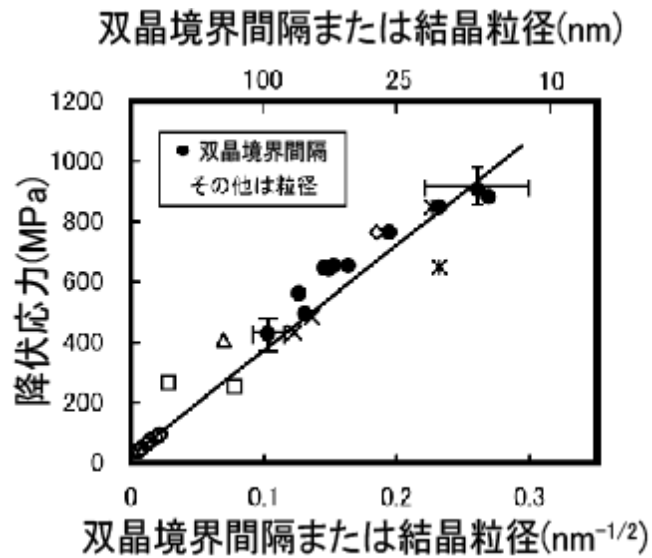


図 6.1 Cu における双晶境界間隔または結晶粒径と降伏応力の関係[15]。

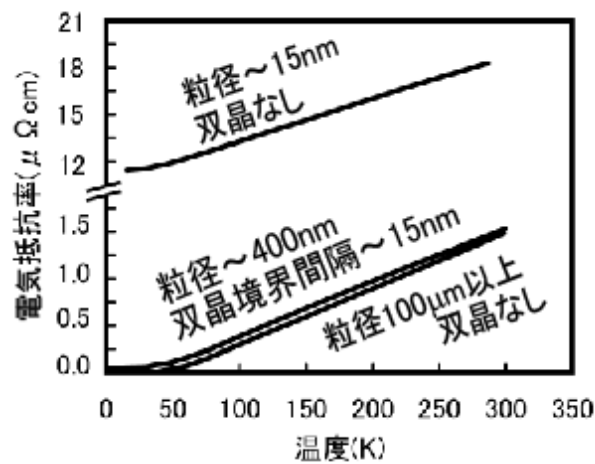


図 6.2 結晶粒径の大小および双晶の有無による Cu の電気抵抗率の違い[14]。粗大粒（ $100\mu\text{m}$ 以上）に比べて、微細粒（ $\sim 15\text{nm}$ ）では Cu の電気抵抗率は大きく上昇している。しかし粗大粒（ $\sim 400\text{nm}$ ）中に双晶が形成されても Cu の電気抵抗率はほとんど上昇しない。

一般に双晶には、成長双晶[14, 15, 18, 19]、焼鈍双晶[20-23]、変形双晶[24-27]という3つの形成機構がある。成長双晶は基板上に薄膜を堆積させる際に形成される双晶であり、堆積速度が非常に速い場合に膜の成長面で積層欠陥が発生することにより双晶が形成される。そのため成長双晶における双晶境界は基板に平行である。焼鈍双晶は結晶粒成長時に形成される双晶であり、粒成長速度が比較的速い場合に粒界で積層欠陥が発生することにより双晶が形成される。変形双晶は低温条件下やひずみ速度が大きい条件下など転位のすべりが起こらない条件下で材料を変形させたとき双晶面に沿って原子が集団で移動することにより塑性変形（双晶変形）し、形成される双晶である。Cu 薄膜中では、粒成長前の微細粒中には双晶が観察されず、粒成長後の Cu 結晶粒内には多数の双晶が観察されるため、双晶形成には結晶粒成長が必要と考えられている。その形成機構は成長双晶でないことは明らかであるが、焼鈍双晶と変形双晶のいずれかは不明である。また、Cu 膜中の双晶形成は粒成長と関係があるため Cu 膜配向性や拡散バリア層の影響を受けると考えられるが、それについての知見はこれまでにない。

6.1.3 本実験の目的

上記のように、拡散バリア層の有無や種類の差異により Cu 膜の配向性、粒成長挙動、双晶形成が同時に影響を受けるが、これらの直接の関係は不明である。本章では、Cu 膜の室温粒成長および双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性と拡散バリア層の影響を定量的に明らかにし、Cu 配線の低抵抗化と信頼性向上のためのバリア材料選択指針や室温粒成長・双晶形成挙動を決定する因子を明らかにすることを目的とした。

6.2 実験方法

6.2.1 試料作製方法

表 2.1 に示した SiO_2 膜付き Si 基板 (SiO_2/Si 基板) を 2.2.1、3.2.1、4.2.1 と同様の方法で洗浄し、この基板上に 4.2.3 と同様の方法で拡散バリア層と Cu 膜を連続成膜した。拡散バリア層は TaN 膜、Ta 膜、TiN 膜および Ti 膜を組み合わせたものを用いた (Cu/Ta、Cu/TaN、Cu/Ta/TaN、Cu/TaN/Ta、Cu/Ti、Cu/TiN、Cu/Ti/TiN、Cu/TiN/Ti)。これらの組み合わせ方および膜厚を図 6.3 に示す。TaN 膜および TiN 膜の成膜条件を表 6.1 に、Ta 膜、Ti 膜および Cu 膜の成膜条件を表 6.2 に示す。Ta、Ti、Cu ターゲットはいずれも三菱マテリアル社製であり、純度は 99.99 % である。これらに加え、拡散バリア層を成膜せず、 SiO_2/Si 基板上に直接 Cu 膜を成膜した試料も作製した (Cu/ SiO_2)。また、比較のため、 $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ (サファイヤ) 基板上に直接 Cu 膜を成膜した試料も用いた (Cu/sapphire)。サファイヤ基板は SiO_2/Si 基板と同様に洗浄した後、バッファードフッ酸 (フッ化アンモニウム+フッ酸) に 15 分間浸漬し、その後再び超純水で 5 分間超音波洗浄し、 N_2 ガスを吹き付けて乾燥させて用いた。Cu 膜の膜厚は 6.3 および 6.4 の実験においては約 250 nm とした。6.4 の実験では必要に応じて薄い Cu 膜および Ta 膜の試料も用いた (20 nm Cu/ SiO_2 および 250 nm Cu/5 nm Ta)。6.5 の実験では Cu 膜の膜厚は 10 nm とした。作製した試料はすべてダイヤフラムポンプで真空引きしたデシケーター内で室温保持し、評価するときだけ大気中に取り出した。

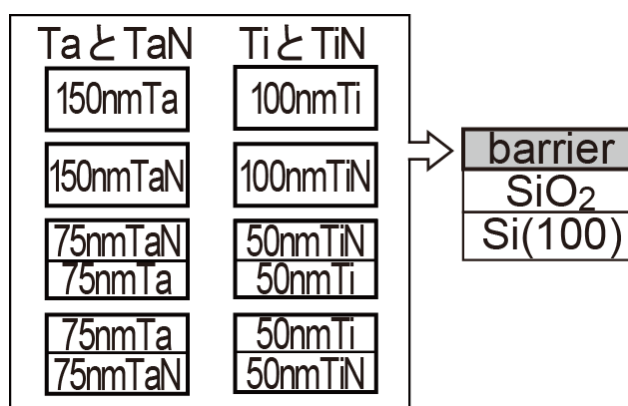


図 6.3 本実験で用いた拡散バリア層の構造と膜厚。

表 6.1 TaN 膜および TiN 膜の成膜条件。

スパッタ方式	反応性 RF マグネトロンスパッタリング
基底真空度	約 10^{-8} Torr (約 10^{-6} Pa)
成膜時圧力	3.5×10^{-3} Torr (約 0.5 Pa)
出力	300 W
スパッタガス	Ar + N ₂
Ar 流量	8.0 cm ³ /min (0.180 mol/min)
N ₂ 流量	2.0 cm ³ /min (0.045 mol/min)
Target-基板間距離	100 mm
プレスパッタ	5 分間
基板温度	約 20°C (水冷)

表 6.2 Ta 膜、Ti 膜および Cu 膜の成膜条件。

スパッタ方式	RF マグネトロンスパッタリング
基底真空度	約 10^{-8} Torr (約 10^{-6} Pa)
成膜時圧力	8.0×10^{-3} Torr (約 1 Pa)
出力	300 W
スパッタガス	Ar
Ar 流量	20.0 cm ³ /min (0.448 mol/min)
Target-基板間距離	100 mm
プレスパッタ	5 分間
基板温度	約 20°C (水冷)

6.2.2 評価方法

6.2.2.1 X線回折法 (XRD)

Cu 膜の配向性を評価するため、XRD 法の θ -2 θ スキャンにより主に(200)_{Cu}および(222)_{Cu}ピークを測定した。XRD 装置にはリガク社製 RINT2500 を用いた。線源は Cu の回転対陰極管であり、全自動モノクロメータを用いて Cu K β 線を取り除き、Cu K α 線を得た。 θ -2 θ スキャンの諸条件は表 6.3 に示す。試料取り付け時のオフセット補正方法等の詳細は補章 B に記した。 θ -2 θ スキャンのスペクトルはリートベルト法を参考にしてフィッティングし、それぞれのピーク面積を求めた[28]。フィッティング方法の詳細は補章 B に記した。Cu 膜の配向性を定量的に表すため、(222)_{Cu} ピーク面積に対する(200)_{Cu} ピーク面積の比 (α) を用いた。

Cu 膜中の{100}および{111}配向粒以外に{511}配向粒が存在することがわかっているが、Cu K α 線を用いた θ -2 θ スキャンでは(511)_{Cu}の回折角は 180°を超えるため観察することができない。そのため本実験では θ スキャンを行った。 θ スキャンの諸条件は表 6.4 に示す。 θ スキャンとは、X 線検出器 (2 θ) を固定し、試料 (θ) のみを回転させる測定法である。立方晶では[100]と[511]が 15.8°を成すことを用いて、2 θ を(200)_{Cu}ピークの回折角 (約 50.5°) に合わせ、 θ のみをスキャンすることにより{511}配向粒の存在を観察することができる。この θ スキャンの詳細は補章 B に記した。

表 6.3 θ -2 θ スキャンの測定条件。

加速電圧	30 kV
電流	100 mA
発散スリット	0.5°
散乱スリット	0.5°
受光スリット	0.3 mm
スキャンステップ	0.01°
スキャンスピード (2 θ)	0.5°/分 (Cu/sapphire) 0.2°/分 (Cu/SiO ₂ , Cu/TaN) 0.1°/分 (その他の試料)

表 6.4 θ スキャンの測定条件。

加速電圧	30 kV
電流	100 mA
発散スリット	0.5°
散乱スリット	0.5°
受光スリット	0.3 mm
スキャンステップ	0.01°
スキャンスピード (θ)	0.5°/分

6.2.2.2 走査イオンビーム顕微鏡 (SIM)

走査イオンビーム顕微鏡 (SIM) による Cu 膜の表面観察を行った。観察には集束イオンビーム (FIB) 装置 (セイコーインスツルメンツ社製、SMI9200) を用いた。イオン源は Ga、加速電圧は 15 kV とした。

6.2.2.3 原子間力顕微鏡 (AFM)

AFM (島津製作所社製、SPM-9500J3) を用いて膜厚 10 nm の Cu 膜の表面観察を行った。スキャンモードはダイナミックモードとし、スキャン範囲は 4 μm 四方、解像度は 256 \times 256、スキャンスピードは 0.25 Hz (1 往復 8 μm のスキャンに 4 秒を要する) とした。

6.2.2.4 その他の評価および計算手法

膜厚測定のため RBS 法を用いた。RBS 法の原理および解析方法の詳細は補章 A に記述した。Cu 膜の電気抵抗率測定には van der Pauw 法を用いた。Cu 膜以外の Ta 膜、TaN 膜、Ti 膜および TiN 膜の電気抵抗率は Cu 膜の 100 倍程度と非常に高いため、これらの膜の存在が Cu 膜の電気抵抗率の測定値に与える誤差は大きくても 1 %程度であると見積もられる。また、試料の表面観察には SIM だけでなく TEM も用いた。これらの具体的方法は 2.2.5、3.2.3、4.2.5 および 5.2.3 と同様である。これらの評価手法に加えて、6.5 の実験結果を理論的に裏付けるために、Cu 膜成膜プロセス初期における核生成速度を計算した。この計算方法の詳細は補章 C に記した。

6.3 Cu 膜中の室温結晶粒成長に及ぼす Cu 膜配向性の影響

図 6.4(a)と(b)はそれぞれ Cu/SiO₂ 試料の XRD の θ -2 θ スキャンのスペクトルにおける (200)_{Cu} と (222)_{Cu} ピークの室温保持時間依存性を示したものである。室温保持時間の増大とともに (200)_{Cu} と (222)_{Cu} ピーク面積は増大した。これらのスペクトルをフィッティングすることで得たピーク面積の時間変化を図 6.4(c)に示す。(200)_{Cu} と (222)_{Cu} ピーク面積はともに成膜直後の数日間で急速に増大し、その後は比較的ゆるやかに飽和値まで増大した。その他の試料でも同様に、室温保持時間の増大とともに (200)_{Cu} と (222)_{Cu} ピーク面積は増大したが、Cu/Ta および Cu/Ti 試料では 150 日以上室温保持しても (200)_{Cu} ピークは観察されず、(222)_{Cu} ピーク面積のみ増大した。これは Ta および Ti バリア上の Cu 膜が強い {111} 配向であることを示しており、過去の報告と一致する[1-9]。

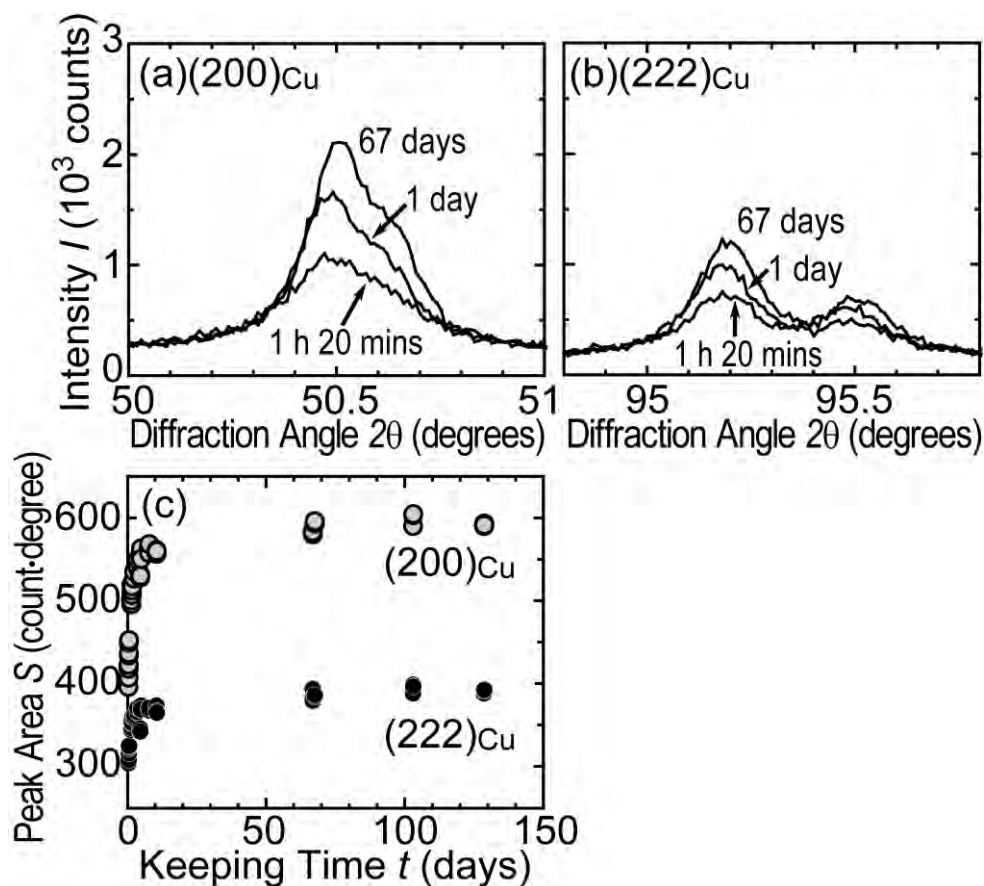


図 6.4 Cu/SiO₂ 試料の XRD の θ -2 θ スキャンのスペクトルにおける(a)(200)_{Cu} ピーク、(b)(222)_{Cu} ピーク、の室温保持時間依存性。(c) (200)_{Cu} および(222)_{Cu} ピーク面積の時間変化。

6.2 で述べたように Cu 膜の配向性を定量的に評価するため、XRD の θ -2 θ スキャンのスペクトルにおける $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積に対する $(200)_{\text{Cu}}$ ピーク面積の比 (α) を用いた。図 6.5 に Cu/Ta、Cu/Ta/TaN、Cu/sapphire、Cu/SiO₂、Cu/TaN/Ta、Cu/TaN の 6 種類の試料について α の室温保持時間依存性を示す。成膜直後の α (図 6.5 の各試料において左端の点) は拡散バリア層の違いによって異なった。これは Cu 膜の配向性が拡散バリア層の種類によって決定されることを示唆している。Cu/Ta/TaN、Cu/TaN/Ta および Cu/TaN 試料の α は室温保持時間の増大とともに減少したが、Cu/sapphire および Cu/SiO₂ 試料の α は室温保持時間の増大とともに増大した。また、いずれの試料においても室温保持時間が増大するに従って α の変化は収束し、十分な時間が経過した後には α はそれぞれの試料に対応した最終値に到達した。Cu/Ta 試料では α は時間変化せず、値は 0 だった。

$(200)_{\text{Cu}}$ と $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積の増大はそれぞれ Cu 膜中の $\{100\}$ と $\{111\}$ 配向粒の粒成長を示していると考えられる。そこで、Cu 膜の電気抵抗率を測定することで Cu 膜内の粒成長の様子を観察した。本実験で用いた Cu 膜の電気抵抗率は主に伝導電子の格子散乱と粒界散乱によるものと考えられ、試料によって格子散乱の違いは無いため、電気抵抗率の測定により粒成長挙動の違いを観察することができる。図 6.6 は上記 6 種類の試料の Cu 膜の電気抵抗率の室温保持時間依存性である。成膜直後の Cu 膜の電気抵抗率 (図 6.6 の各試料において左端の点) は拡散バリア層の違いによって異なった。これは成膜直後の Cu 膜中の結晶粒径が拡散バリア層の種類によって決定されることを示唆している。室温保持時間の増大とともに Cu 膜の電気抵抗率は減少した。電気抵抗率の時間変化の速度は α のそれと同様の傾向であり、Cu 粒成長が Cu 膜配向性の影響を受けていることが示唆された。電気抵抗率と α の室温保持時間依存性を比較すると、Cu/Ta、Cu/Ta/TaN、Cu/TaN/Ta および Cu/TaN 試料の Cu 膜の電気抵抗率の減少は主に $\{111\}$ 配向粒の異常粒成長によるものと考えられ、Cu/sapphire および Cu/SiO₂ 試料のそれは主に $\{100\}$ 配向粒の異常粒成長によるものと考えられる。これは Cu 膜中で優先的に粒成長する結晶粒の配向方位が拡散バリア層の種類によって決定されることを示唆している。また、いずれの試料においても室温保持時間が増大するに従って Cu 膜の電気抵抗率の減少は収束し、十分な時間が経過した後には電気抵抗率はそれぞれの試料に対応した最終値に到達した。最終的な電気抵抗率は Cu/TaN/Ta 試料で最も低く、Cu/Ta/TaN 試料で最も高かった。

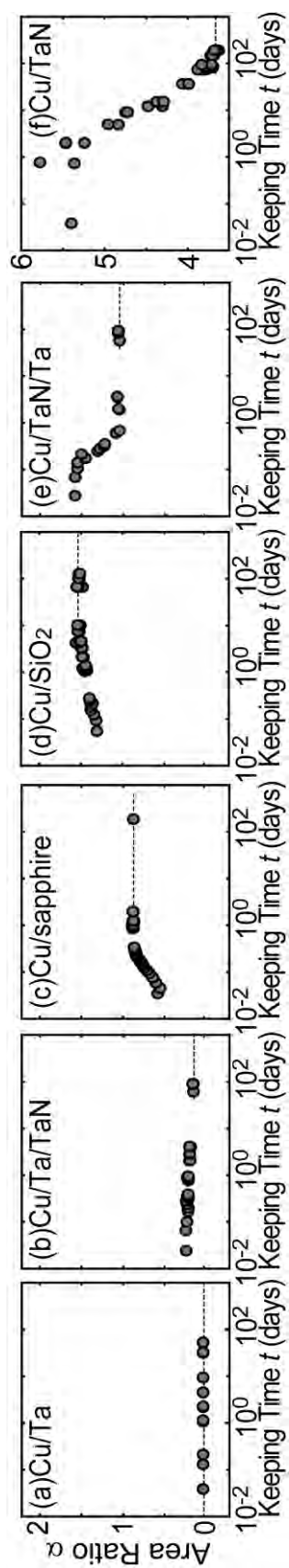


図 6.5 (a)Cu/Ta, (b)Cu/Ta/TaN, (c)Cu/sapphire, (d)Cu/SiO₂, (e)Cu/TaN/Ta, (f)Cu/TaN, についての α の室温保持時間依存性。

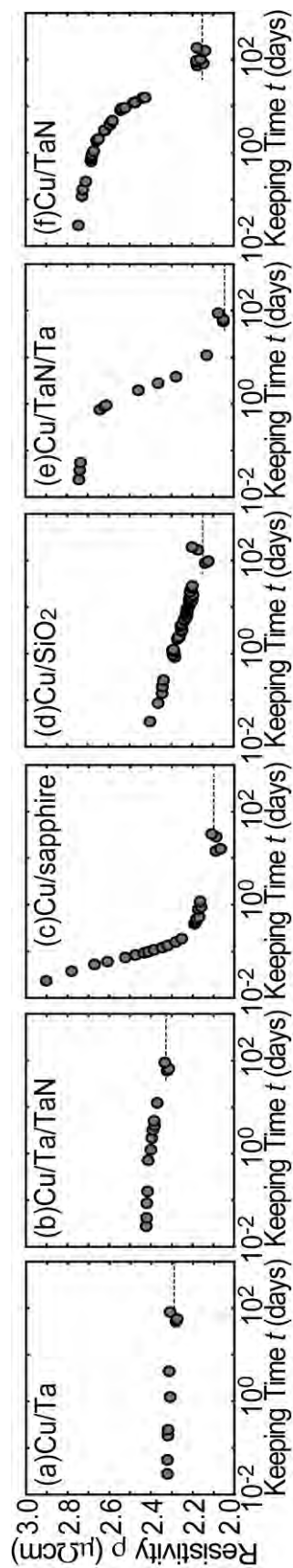


図 6.6 (a)Cu/Ta, (b)Cu/Ta/TaN, (c)Cu/sapphire, (d)Cu/SiO₂, (e)Cu/TaN/Ta, (f)Cu/TaN, についての Cu 膜の電気抵抗率の室温保持時間依存性。

Cu 膜の電気抵抗率と α の室温保持時間依存性を比較することにより、Cu 粒成長が Cu 膜配向性の影響を受けていることが示唆された。しかし、過去の報告によると、Cu 膜中には{100}と{111}配向粒以外に{511}配向粒が存在することが電子線後方散乱回折法（EBSD）により明らかになっている[29-32]。6.2 で述べたように、Cu $K\alpha$ 線を用いた XRD の θ -2 θ スキャンでは(511)_{Cu} ピークを観察することができない。そこで本実験では、Cu 膜中の{511}配向粒の存在を観察するため、 θ スキャンを行った。200 日以上室温保持した 10 種類の試料についての θ スキャン（2 θ = 50.5°に固定）のスペクトルを図 6.7 に示す。これらのスペクトルは図 6.7(a)、(b)、(c)に対応するようにそれぞれ次の(i)、(ii)、(iii)の 3 つのグループに分けることができた。つまり、(i)2 つの(200)_{Cu} ピークが θ = 25°付近を対称軸として左右対称に現れるスペクトル、(ii) θ = 25°付近の 1 つの(200)_{Cu} ピークに加え 2 つの(200)_{Cu} ピークが θ = 25°付近を対称軸として左右対称に現れるスペクトル、(iii) θ = 25°付近に 1 つの(200)_{Cu} ピークが現れるスペクトル、である。 θ = 25°付近を対称軸として左右対称に現れる 2 つの(200)_{Cu} ピークおよび θ = 25°付近の(200)_{Cu} ピークはそれぞれ Cu 膜中の{511}配向粒および{100}配向粒の存在を示している。{100}配向粒の体積分率の減少に伴って（つまり α の減少に伴って）{511}配向粒の体積分率は増大した。これらの結果から Cu 膜の配向性は、{111}と{511}配向粒が共存、{111}と{511}と{100}配向粒が共存、{111}と{100}配向粒が共存、という 3 つのグループに分けられ、それらは α によって表せることがわかった。なお、{511}および{100}配向粒の有無にかかわらず、いずれの試料においても Cu 膜中の主構成粒は{111}配向粒であった。

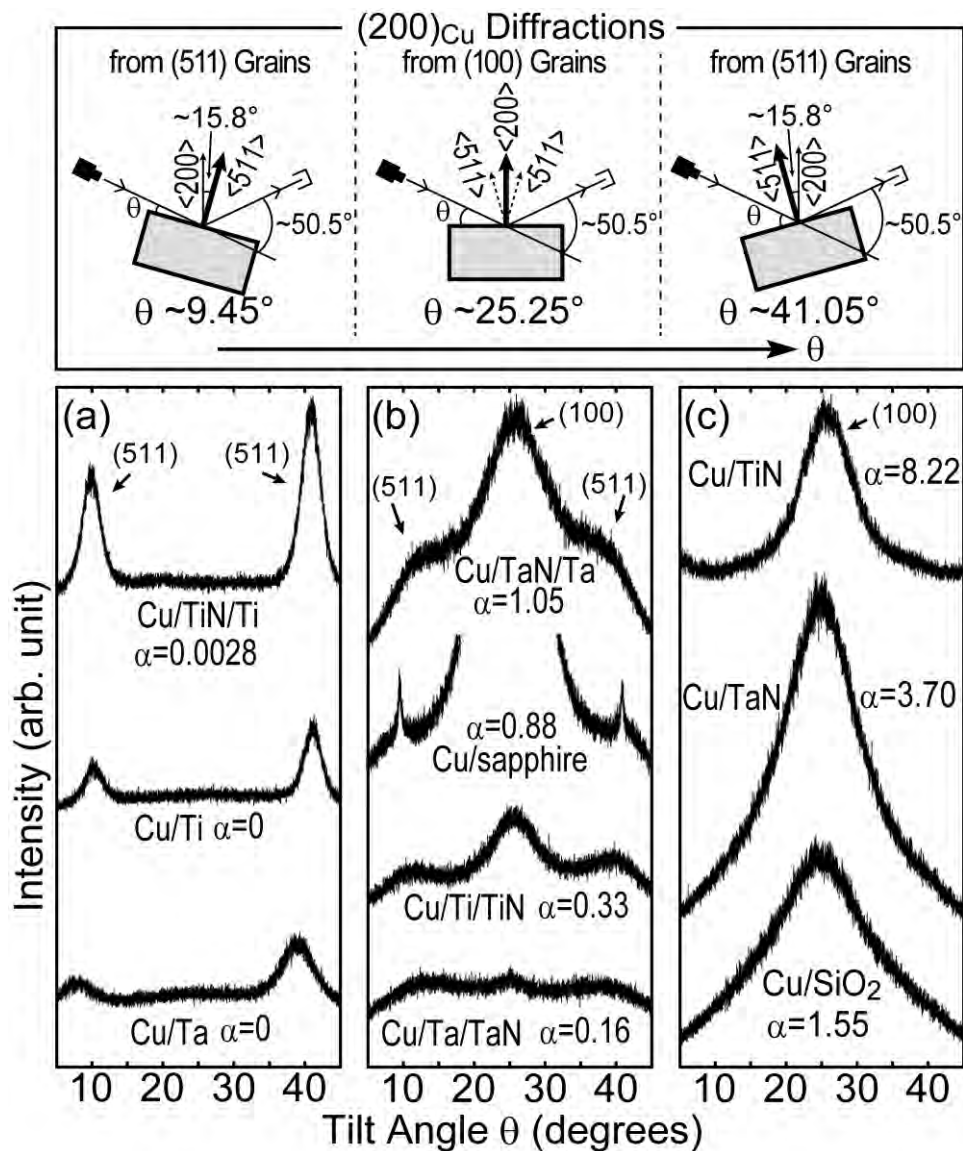


図 6.7 (a)Cu/Ta, Cu/Ti, Cu/TiN/Ti, (b)Cu/Ta/TaN, Cu/Ti/TiN, Cu/sapphire, Cu/Ta/TaN, (c)Cu/SiO₂, Cu/TaN, Cu/TiN, の θ スキャン ($2\theta = 50.5^\circ$) のスペクトル。 $\theta = 25^\circ$ 付近を対称軸として左右対称に現れる 2 つの(200)_{Cu} ピークおよび $\theta = 25^\circ$ 付近の (200)_{Cu} ピークはそれぞれ Cu 膜中の {511} 配向粒および {100} 配向粒の存在を示している。

これらの結果に基づき、Cu 膜の電気抵抗率（結晶粒径に対応）、Cu 膜配向性、室温保持時間の 3 つの関係を図 6.8 にまとめる。縦軸は Cu 膜の電気抵抗率、横軸は α である。室温保持時間の変化は右枠中の記号で表した。成膜直後（室温保持時間 30-50 分）の Cu 膜の電気抵抗率は α によって変化した。これは成膜直後の Cu の結晶粒径が Cu 膜配向性（つまり拡散バリア層の種類）によって決定されることを示している。成膜直後の Cu 膜の電気抵

抗率はCu/Ta 試料 ($\alpha = 0$) で最も低かった。それに対し、電気抵抗率の減少速度 (Cu 結晶粒成長速度) はCu/sapphire 試料 ($\alpha = 1.0$ 付近) で最も速かった。これは主に{100}配向粒の異常粒成長によると考えられる。また、十分な時間が経過した後の最終的な電気抵抗率はCu/TaN/Ta 試料 ($\alpha = 1.0$ 付近) で最も低くなった ($\sim 2.0 \mu\Omega\text{cm}$)。これは主に{111}配向粒の異常粒成長によると考えられる。このように $\alpha = 1.0$ 付近の試料において Cu 結晶粒成長速度および Cu 結晶粒径が最大となった。これは Cu 膜中の室温粒成長が成膜直後の粒径や優先成長方位に依存せず、Cu 膜配向性によって決定され、 $\alpha = 1.0$ 付近の配向性のとき最も促進されることを示している。このような膜配向性に依存した異常粒成長の主な駆動力は、正常粒成長の駆動力である粒界エネルギーの低減ではなく、他の結晶学的因子に関するエネルギーであると考えられる[33]。また、 $\alpha = 1.0$ 付近では Cu 膜中に{111}、{511}、{100}の3種類の配向粒が共存しており、Cu 膜中に少なくとも3種類以上の配向粒が存在するときに Cu 結晶粒成長が促進されることが考えられる。

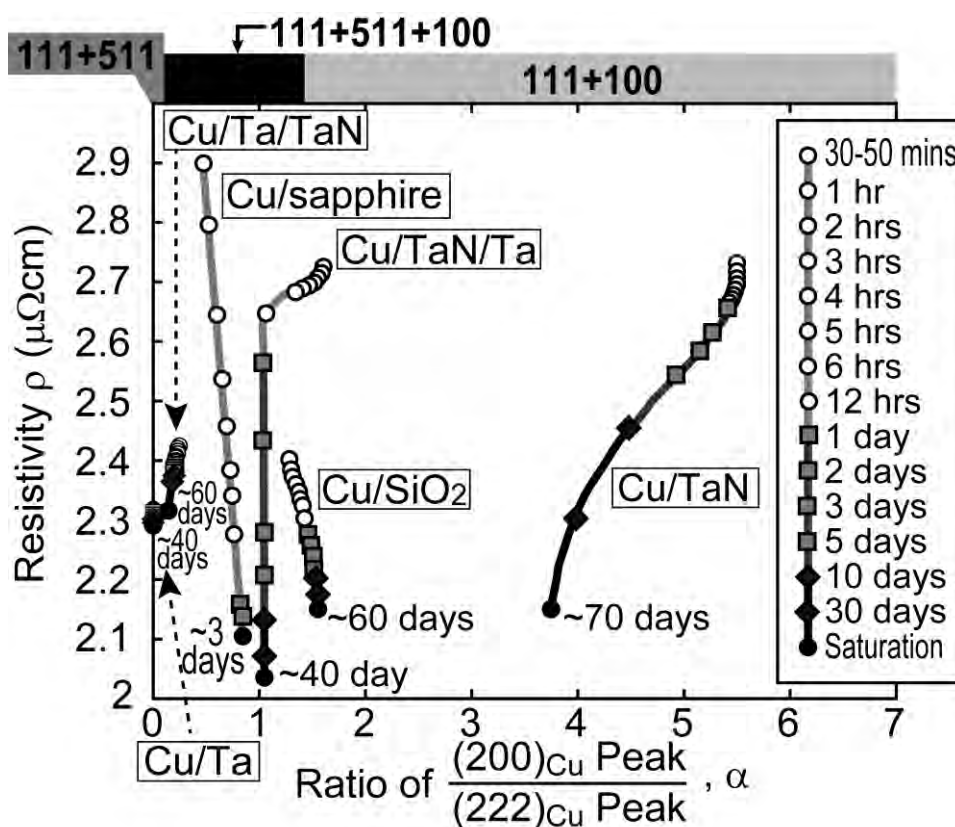


図 6.8 Cu 膜の電気抵抗率 (結晶粒径に対応)、 α (Cu 膜配向性)、室温保持時間の関係。室温保持時間の変化は右枠中の記号で表した。

6.4 Cu 結晶粒成長に起因する双晶形成

6.1 で述べたように Cu 薄膜中には双晶が形成されることが知られており、また Cu 配線中の双晶は EM 耐性を向上させると報告されている[16, 17]。双晶形成は Cu 結晶粒成長と関連があると考えられており[16-18]、粒成長と双晶形成の関係を調べるため本節では前節に引き続き SIM を用いて Cu 中の双晶を観察した。図 6.9 は室温保持時間 14 日、51 日、192 日、263 日の Cu/TaN 試料の表面 SIM 像である。室温保持時間 14 日の試料では Cu 膜の大部分が微細粒であり、一部に粗大粒が観察された。室温保持時間の増大とともに微細粒と粗大粒の大きさの差は広がり、微細粒の個数は減少し、粗大粒の個数は増加した。これらは Cu 膜中の異常粒成長を観察したものと考えられる。微細粒中には双晶は観察されず、粗大粒中にのみ双晶が観察された。これは双晶形成には結晶粒成長が必要であることを示している。室温保持時間 192 日以降には粒成長は観察されず、室温保持時間 51 日と 192 日の間で粒成長は飽和したと考えられる。これは Cu/TaN 試料における Cu 膜の電気抵抗率が室温保持時間 70 日程度で最終値に到達した結果と一致した (図 6.8)。

すべての試料について上記と同様の SIM 観察を行った。図 6.10(a)と(b)はそれぞれ粒成長飽和後の試料についての Cu の平均結晶粒径と平均双晶境界密度を α でまとめたものである。平均結晶粒径と平均双晶境界密度は、SIM 画像中に $2\text{ }\mu\text{m}$ に相当する線分を 50 本引き、それらの線分と交差する結晶粒または双晶境界の個数を数え、それらの個数で線分の長さの総和 ($100\text{ }\mu\text{m}$) を除することで得た。また、50 本の線分それぞれから得た局所的な結晶粒径と双晶境界密度のうち最大と最小をエラーバーで表した。図 6.10(a)において、ほとんどの α の範囲で Cu の平均結晶粒径は $100\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ 程度だったが、 $\alpha = 1.0$ 付近の狭い範囲で Cu の平均結晶粒径は 500 nm 程度と最大値を示した。これは $\alpha = 1.0$ 付近の試料で Cu 膜の電気抵抗率が最小値を示した結果と一致する (図 6.8)。一方、図 6.10(b)の平均双晶境界密度も同様の傾向を示し、 $\alpha = 1.0$ 付近で約 $4.6 \times 10^6\text{ m}^{-1}$ と最大値を示した。これらの結果は平均結晶粒径の増大とともに平均双晶境界密度が増大することを示している。

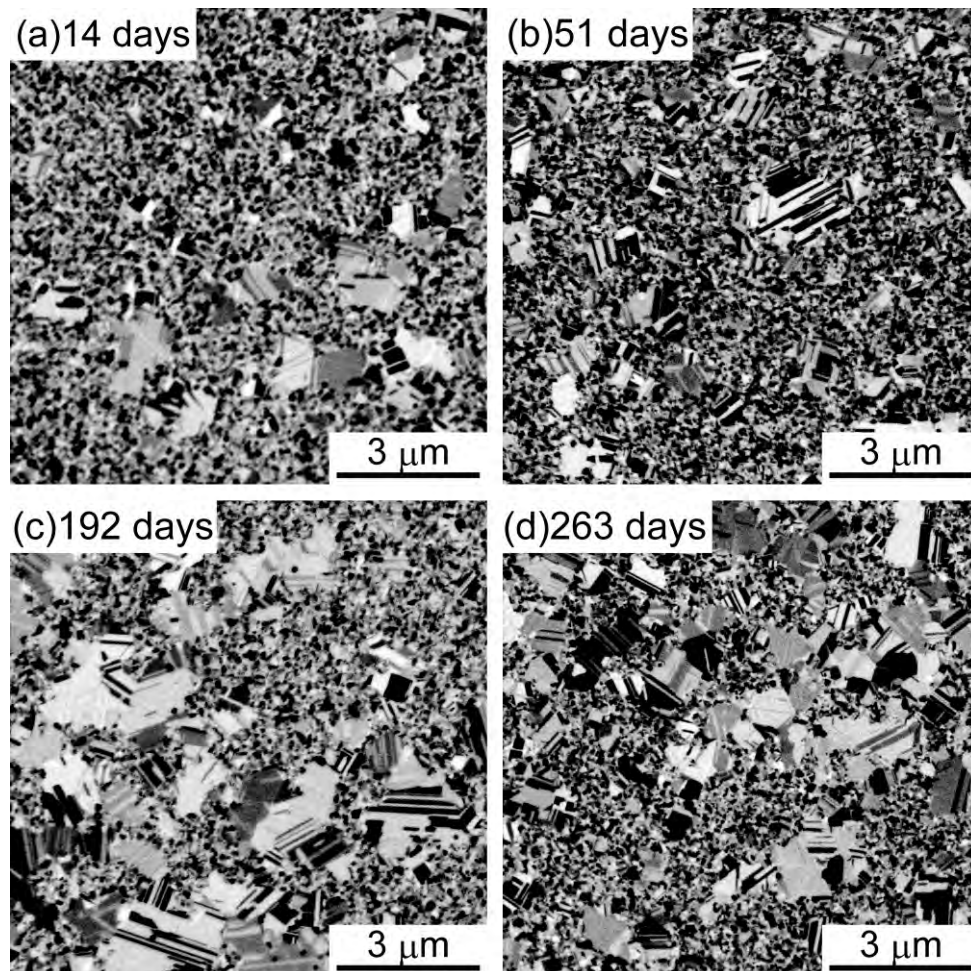


図 6.9 室温保持時間(a)14 日、(b)51 日、(c)192 日、(d)263 日の Cu/TaN 試料の表面 SIM 像。

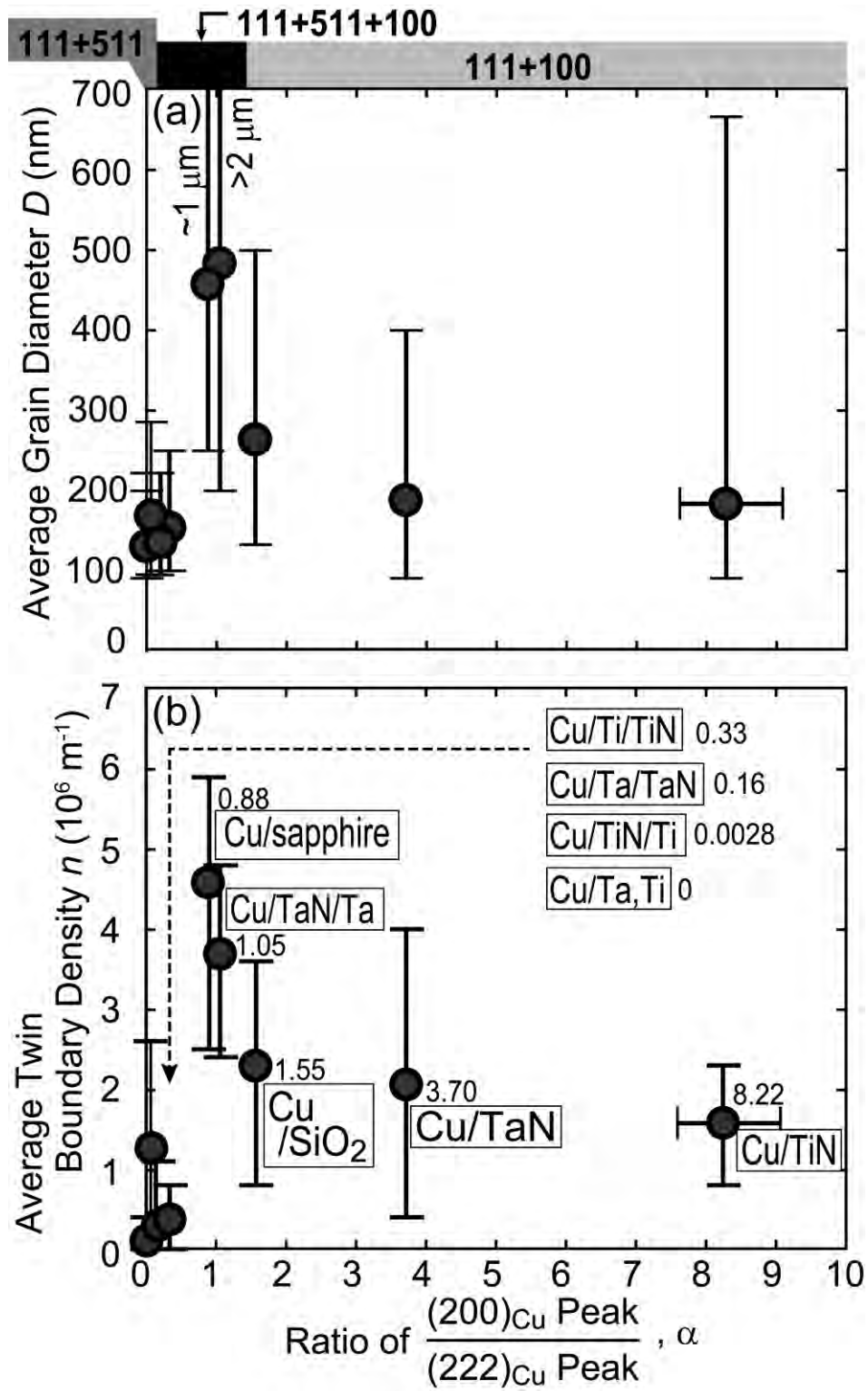


図 6.10 室温粒成長飽和後の試料についての Cu 膜の(a)平均結晶粒径、(b)平均双晶境界密度、の α 依存性。各試料の横に記した数値は α である。

この関係を詳しく観察するため、結晶粒 1 個あたりの平均双晶境界数を平均結晶粒径に対してプロットした (図 6.11)。結晶粒 1 個あたりの平均双晶境界数は平均結晶粒径と平均双晶境界密度の積である。図 6.11 のように、これらは直線関係を示した。また、この直線は平均結晶粒径 130 nm 付近で横軸と交差していた。結晶粒 1 個あたりの平均双晶境界数は平均結晶粒径に比例しており、粒径が約 130 nm よりも小さい結晶粒中には双晶が形成されないことが推測された。

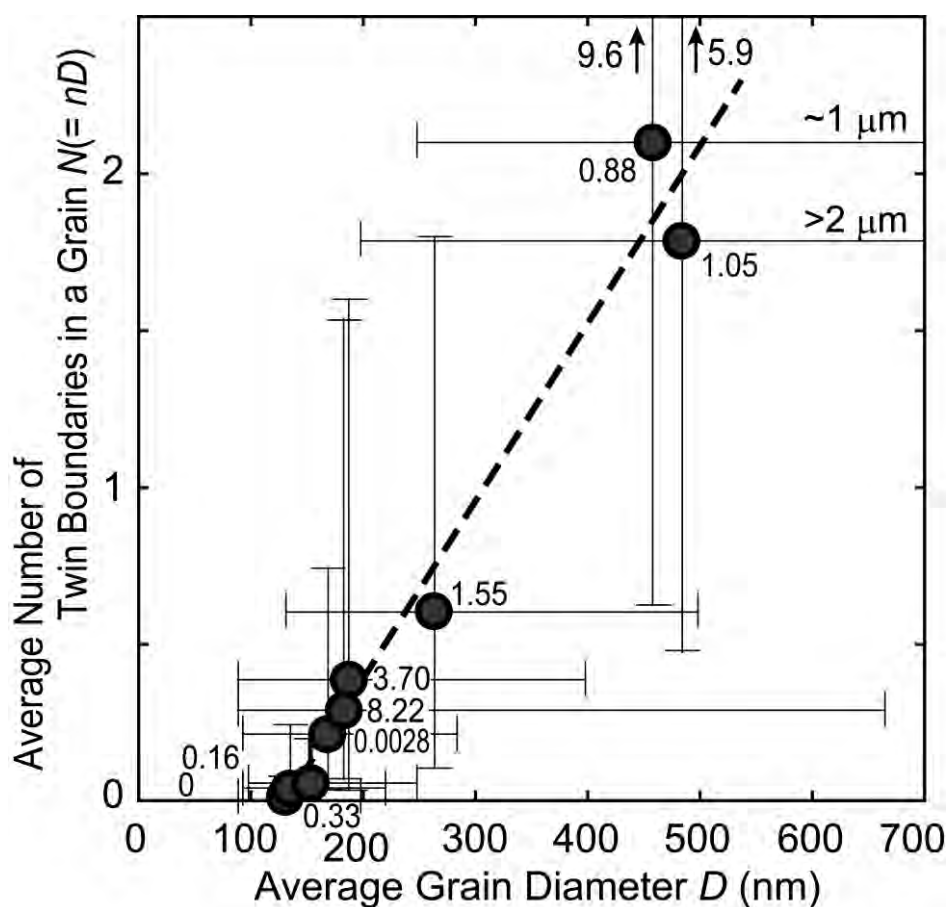


図 6.11 結晶粒 1 個あたりの平均双晶境界数の平均結晶粒径依存性。各点の横に記した数値は α である。

このような双晶形成の結晶粒径依存性があるのかどうか確認するため、TEM 観察を行った。図 6.12(a)と(b)はそれぞれ Cu/5 nm Ta 試料と 20 nm Cu/SiO₂ 試料の表面 TEM 像である。Cu/5 nm Ta 試料では Cu 膜は強い{111}配向でありほとんど粒成長しないのに対し、20 nm Cu/SiO₂ 試料では Cu 膜中に{100}配向粒が含まれ比較的速く粒成長することが期待される。なお、Cu/5 nm Ta 試料では TEM 観察を容易にするためこれまでの Cu/Ta 試料に比べて Ta 膜を薄くしており、20 nm Cu/SiO₂ 試料では Cu の結晶粒径を小さくするためこれまでの Cu/SiO₂ 試料よりも Cu 膜を薄くしてある。TEM 画像の解析方法は SIM 画像の解析方法と同様とした。図 6.12(a)に示す Cu/5 nm Ta 試料では、Cu の結晶粒径は約 50 nm から約 300 nm の範囲に分布しており平均結晶粒径は約 80 nm だった。このように粒径が 130 nm よりも大きな結晶粒が存在するにもかかわらず、表面 TEM 観察した範囲では双晶は全く形成されていなかった。それに対し、図 6.12(b)に示す 20 nm Cu/SiO₂ 試料では、Cu の平均結晶粒径は約 50 nm 程度と小さかったが、粒径が 130 nm よりも小さい結晶粒中に多数の双晶が観察された。これらの TEM 観察の結果から、双晶形成は結晶粒径には直接支配されておらず、むしろ双晶形成は粒成長に起因することが明らかとなった。Cu/Ta 試料など Cu 粒成長が遅い試料では双晶はほとんど形成されず、Cu/sapphire 試料など Cu 粒成長が速い試料では双晶形成が促進されると考えられる。そして、このような機構で形成される双晶は 6.1 で述べた焼鈍双晶であると考えられる。

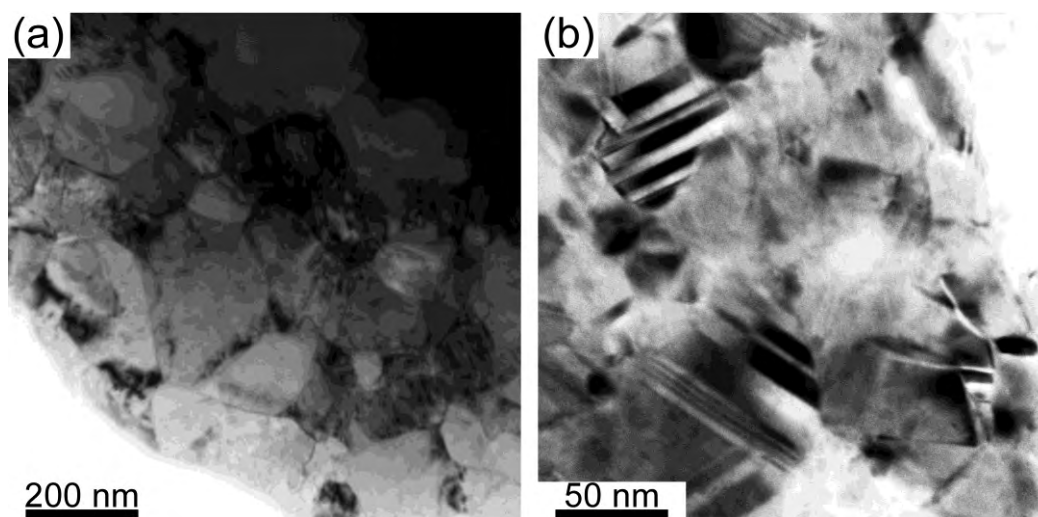


図 6.12 (a)Cu/5 nm Ta 試料、(b)20 nm Cu/SiO₂ 試料、の表面 TEM 像

6.5 Cu 膜配向性の決定に及ぼす拡散バリア層の影響

6.3 および 6.4 の実験により Cu 膜中の結晶粒成長および双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性の影響が明らかとなった。本節では Cu 膜配向性に及ぼす拡散バリア層の影響を明らかにするため、約 10 nm という極めて薄い Cu 膜を種々の拡散バリア層上に成膜し、Cu 膜成膜プロセス初期の様子を観察した。XRD の θ -2 θ スキャンのスペクトルから、10 nm Cu 膜の配向性は 250 nm Cu 膜の配向性と同様であることがわかった（図は省略）。この結果から、Cu 膜の配向性は成膜後の粒成長や双晶形成により決定されるわけではなく、成膜プロセス中に決定されることが示唆された。

図 6.13 は成膜から約 10 日後の 10 nm Cu/Ta、10 nm Cu/Ta/TaN、10 nm Cu/TaN/Ta、10 nm Cu/SiO₂、10 nm Cu/TaN 試料の表面 AFM 像である。10 nm Cu/Ta、10 nm Cu/Ta/TaN 試料では Cu は比較的平坦な連続膜を形成していたのに対し、10 nm Cu/TaN/Ta、10 nm Cu/SiO₂、10 nm Cu/TaN 試料では Cu の島状成長が観察された。島状成長した Cu 粒は α の増大とともに大きくなった。これらの結果から、Cu 膜の配向性は拡散バリア層の Cu に対する濡れ性によって決定されることが示唆された。濡れ性が良い場合には Cu は二次元成長で連続膜を形成し強い{111}配向になり、濡れ性が悪い場合には Cu は島状成長し{100}配向粒の割合が増大すると考えられる。

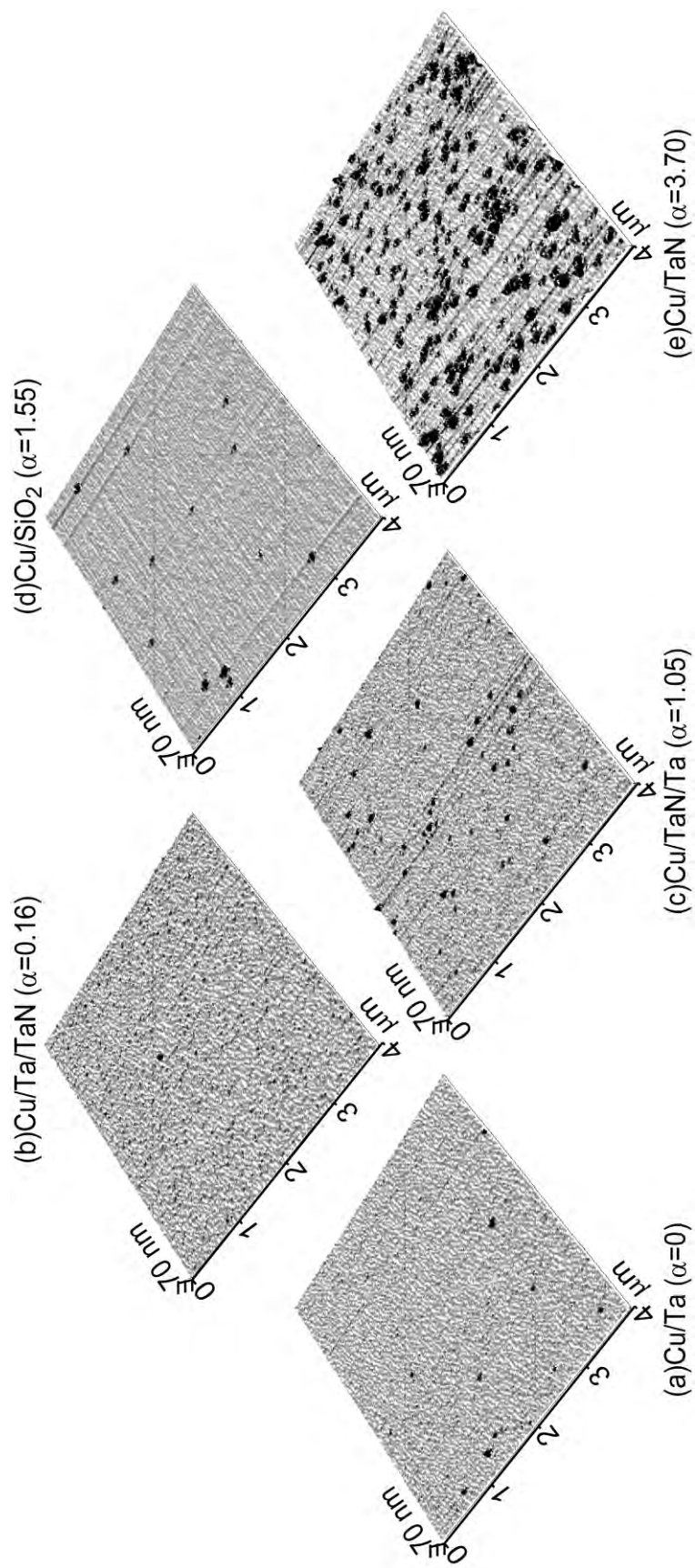


図 6.13 (a)10nm Cu/Ta、(b)10nm Cu/Ta/TaN、(c)10nm Cu/TaN/Ta、(d)10nm Cu/SiO₂、(e)10nm Cu/TaN 試料の表面 AFM 像。

Cu 膜配向性に及ぼす Cu 膜厚の影響についての報告は多数あり[7-9, 34, 35]、Cu 膜厚が薄いときは強い{111}配向であるが、Cu 膜厚が増大すると{100}配向粒の割合が増大することがわかっている。しかし、成膜プロセス初期における Cu 膜配向性と拡散バリア層の濡れ性の関係については過去に報告が無い。そこで、本研究では薄膜の物理気相成長法における熱力学モデル（核生成モデル）を用い[36]、Cu 膜成膜プロセス初期における{111}配向粒と{100}配向粒の核生成速度を見積もった。このモデルの詳細については補章 C に記した。

図 6.14 は計算により求めた Cu 成膜時における{111}配向粒と{100}配向粒の核生成速度の比を Cu と基板の接触角に対してプロットしたグラフである。この計算において{111}配向粒と{100}配向粒の表面エネルギー $\gamma_{v(111)}$ と $\gamma_{v(100)}$ はそれぞれ 1.952 J/m^2 [37]および 2.166 J/m^2 [37]とし、温度は 300 K とした。単位体積あたりの Cu のギブス自由エネルギー変化 (ΔG_v) は明らかではないが、本実験での成膜条件では -1×10^{10} から $-1 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ の範囲であると見積もることができる（補章 C 参照）[36]。計算を簡単にするため、Cu 膜に導入される弾性ひずみの影響は無視した。図 6.14 より、 ΔG_v がいずれの値をとっても、接触角が小さいとき（濡れ性が良いとき）は{111}配向粒の核生成速度のほうが{100}配向粒のそれよりも大きく、接触角が大きくなると（濡れ性が悪くなると）両者は逆転することがわかった。これは図 6.13 の表面 AFM 観察の結果と一致する。以上より、Cu 膜配向性は成膜プロセス初期の核生成時に拡散バリア層の濡れ性により決定し、それは核生成モデルにより熱力学的に説明できることがわかった。拡散バリア層の濡れ性が Cu 膜配向性を決定し、Cu 膜配向性が Cu 粒成長速度を決定し、Cu 粒成長速度が双晶密度を決定すると結論づけることができる。

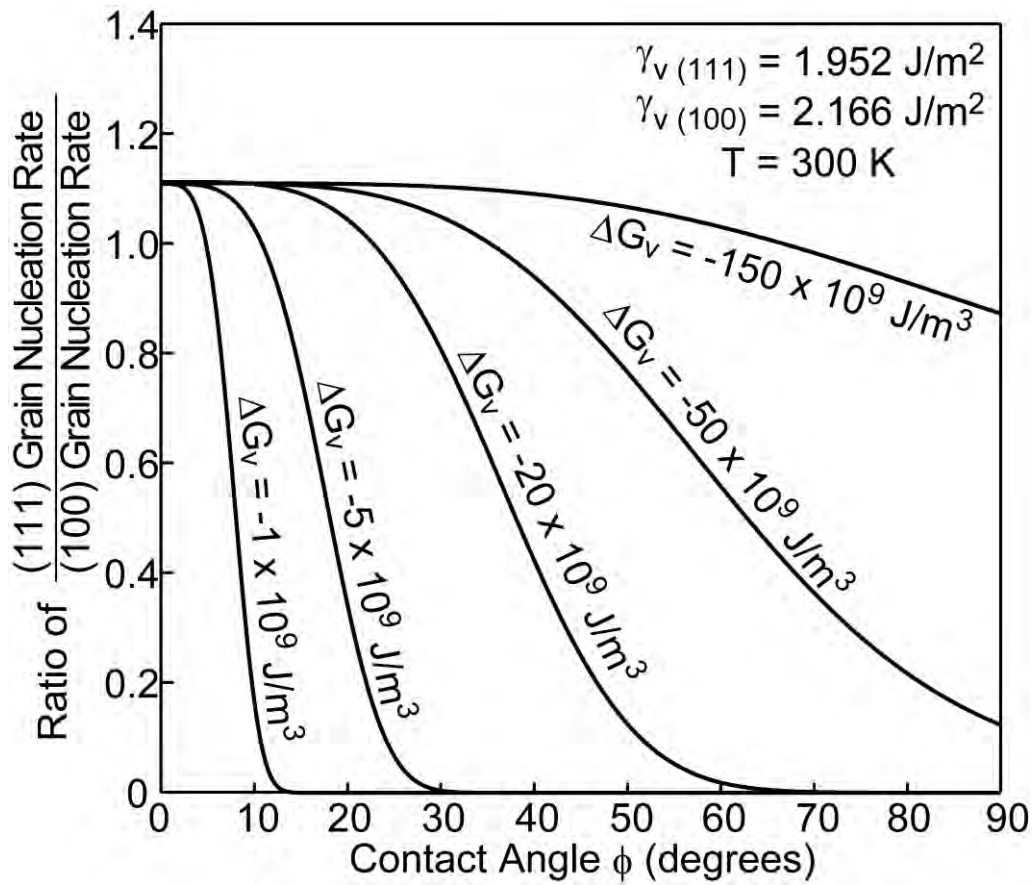


図 6.14 Cu 成膜時における {111} 配向粒と {100} 配向粒の核生成速度の比を Cu と基板の接触角に対してプロットしたグラフ。{111} 配向粒と {100} 配向粒の表面エネルギー $\gamma_{v(111)}$ [37] と $\gamma_{v(100)}$ [37] および単位体積あたりの Cu のギブス自由エネルギー変化 (ΔG_v) は図中に示した。

6.6 結言

本章では、Cu 膜中の室温結晶粒成長と双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性と拡散バリア層の影響を定量的かつ系統的に調査した。本章で明らかにした事項は主に次の 3 つである。

- (1) Cu 薄膜中の{111}配向粒と{100}配向粒がある一定の割合 ($\alpha = 1.0$ 付近) で存在するときに粒成長速度が最大になり、最終的に得られた結晶粒径も最大になった。このような膜配向性に依存した異常粒成長の主な駆動力は、正常粒成長の駆動力である粒界エネルギーの低減ではなく、他の結晶学的因子に関するエネルギーであると考えられる。また、Cu 膜中に少なくとも 3 種類以上の配向粒が存在するときに Cu 結晶粒成長が促進されることが示唆された。
- (2) Cu 結晶粒内の双晶密度は結晶粒径には依存せず、粒成長速度が速いほど双晶密度は増大した。このような機構で形成される双晶は焼鈍双晶であると考えられる。
- (3) Cu 膜の配向性は成膜プロセス初期の核生成時に拡散バリア層の濡れ性によって決定し、それは核生成モデルにより熱力学的に説明できた。拡散バリア層の濡れ性が良いほど Cu 膜は{111}配向性が強く、濡れ性が悪いほど{100}配向粒の割合が増大した。

結局、Cu 膜の配向性、粒成長速度、双晶密度は拡散バリア層の濡れ性によって決定される。つまり、拡散バリア層の濡れ性が Cu 膜配向性を決定し、Cu 膜配向性が Cu 粒成長速度を決定し、Cu 粒成長速度が双晶密度を決定する。

参考文献

- [1] E. M. Zielinski, R. P. Vinci, J. C. Bravman, J. Appl. Phys., 76, 4516 (1994)
- [2] R. P. Vinci, J. C. Bravman, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 308, 337 (1993)
- [3] D. P. Tracy, D. B. Knorr, K. P. Rodbell, J. Appl. Phys., 76, 2671 (1994)
- [4] W. M. Kuschke, A. Kretschmann, R-M. Keller, R. P. Vinci, C. Kaufmann, E. Arzt, J. Mater. Res., 13, 2962 (1998)
- [5] Z. H. Cao, H. M. Lu, X. K. Meng, Mater. Chem. Phys., 117, 321 (2009)
- [6] K. Ueno, T. Ritzdorf, S. Grace, J. Appl. Phys., 86, 4930 (1999)
- [7] K. Pantleon, M. A. J. Somers, J. Appl. Phys., 100, 114319 (2006)
- [8] K. Pantleon, A. Gholinia, M. A. J. Somers, Phys. Status. Solidi. A, 205, 275 (2008)
- [9] A. Ying, C. Witt, J. Jordan-Sweet, R. Rosenberg, I. C. Noyan, J. Appl. Phys., 109, 014907 (2011)
- [10] R. Aashish, K. S. Vecchio, G. T. Gray III, Metallurgical and Materials Transactions A, 32A, 135 (2001)
- [11] E. EL-Danaf, S. R. Kalidindi, R. D. Doherty, Metallurgical and Materials Transactions A, 30A, 1223 (1999)
- [12] 社団法人日本金属学会編: 転位論の金属学への応用, 東京, 丸善 (1957) pp. 316
- [13] A. P. Sutton, R. W. Balluffi: Interfaces in crystalline materials, Oxford, Clarendon Press (1995)
- [14] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Qian, K. Lu, Science, 304, 422 (2004)
- [15] Y. F. Shen, L. Lu, Q. H. Lu, Z. H. Jin, K. Lu, Scripta Mater., 52, 989 (2005)
- [16] D. Xu, V. Striram, V. Ozolins, J. M. Yang, K. N. Tu, G. R. Stafford, C. Beauchamp, I. Zienert, H. Geisler, P. Hofmann, E. Zschech, Microelectron. Eng., 85, 2155 (2008)
- [17] K. C. Chen, W. W. Wu, C. N. Liao, L. J. Chen, K. N. Tu, Science, 321, 1066 (2008)
- [18] X. Zhang, H. Wang, X. H. Chen, L. Lu, K. Lu, R. G. Hoagland, A. Misra, Appl. Phys. Lett., 88, 173116 (2006)
- [19] X. Zhang, O. Anderoglu, R. G. Hoagland, A. Misra, JOM. J. Miner. Metall. Mater. Sci., 60, 75 (2008)
- [20] R. L. Fullman, J. C. Fisher, J. Appl. Phys., 22, 1250 (1951)
- [21] S. Dash, N. Brown, Acta Metall. Mater., 11, 1067 (1963)
- [22] M. A. Meyers, L. E. Murr, Acta Metall. Mater., 26, 951 (1978)

- [23] S. Mahajan, C. S. Pande, M. A. Imam, B. B. Rath, *Acta Mater.*, 45, 2633 (1997)
- [24] S. Mahajan, G. Y. Chin, *Acta Metall. Mater.*, 21, 1353 (1973)
- [25] X. Z. Liao, Y. H. Zhao, S. G. Srinivasan, Y. T. Zhu, R. Z. Valiev, D. V. Gunderov, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 592 (2004)
- [26] W. S. Zhao, N. R. Tao, J. Y. Guo, Q. H. Lu, K. Lu, *Scripta Mater.*, 53, 745 (2005)
- [27] Q. Yu, Z. W. Shan, J. Li, X. Huang, L. Xiao, J. Sun, E. Ma, *Nature*, 463, 335 (2010)
- [28] R. A. Young: *The Rietveld method*, New York, Oxford University Press (1993)
- [29] M. Stangl, A. Fletcher, J. Acker, H. Wendrock, K. Wetzig, *J. Electron. Mater.*, 36, 1625 (2007)
- [30] S. Courtas, M. Gregoire, X. Federspiel, N. Bicaïs-Lepinay, C. Wyon, *Microelectron. Reliab.*, 46, 1530 (2006)
- [31] 与田利花, 中上明光, 大西隆, 橘武史, 神戸製鋼技報, 52, 66 (2002)
- [32] E. M. Zielinski, R. P. Vinci, J. C. Bravman, *J. Electron. Mater.*, 24, 1485 (1995)
- [33] E. M. Zielinski, R. P. Vinci, J. C. Bravman, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1078 (1995)
- [34] H. Lee, S. S. Wong, S. D. Lopatin, *J. Appl. Phys.*, 93, 3796 (2003)
- [35] M. Stangl, M. Liptak, A. Fletcher, J. Acker, J. Thomas, H. Wendrock, S. Oswald, K. Wetzig, *Microelectron. Eng.*, 85, 534 (2008)
- [36] M. Ohring: *The materials science of thin films*, San Diego, Academic Press (1992)
- [37] L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *Surf. Sci.*, 411 186 (1998)

第7章 総括

本研究では、微細化が進む Si-ULSI デバイスの Cu 配線の低抵抗化と信頼性向上の指針を得ることを目的として、①Cu 配線と誘電体膜の界面に形成される拡散バリア層の薄膜化（第2章–第5章）、②Cu 配線中の Cu 結晶粒粗大化と双晶形成（第6章）、の2つについて検討した。その概要を以下に示す。

第1章の序論に引き続き、第2章では、Ti 基拡散バリア層自己形成法が実デバイスに用いられる種々の誘電体膜に適用できることを実証した。Ti 基拡散バリア層中の Ti は大部分がアモルファス状態の Ti 酸化物を形成していた。アモルファス Ti 酸化物は誘電体膜の直上に連続膜として形成されていると考えられ、このことにより Ti 基拡散バリア層は高いバリア性を発現することが期待される。一方、Ti 基拡散バリア層中に形成される比較的少量の Ti 化合物結晶相は誘電体膜の C 組成によって決定され、誘電体膜の C 組成が 17 at.% 以上の場合には TiC 多結晶が形成され、14 at.% 以下では TiSi 多結晶が形成されるとまとめることができた。

第3章では、Ti 基拡散バリア層自己形成反応を主にラザフォード後方散乱分析（RBS）法を用いて定量的に解析した。界面で反応した Ti 量 n は熱処理温度 T と熱処理時間 t を用いて $n = Z \exp(-E/RT) \cdot t^m$ と表せる。RBS 測定により求めた活性化エネルギー E 、係数 Z 、指数 m の値から総合的に考察を進め、誘電体膜の違いによらず Ti 基拡散バリア層自己形成反応は同じ機構であり、Ti と誘電体膜の界面反応律速であると結論した。その活性化エネルギー E は誘電体膜中の原子の結合を切断するエネルギーである。一方、係数 Z は Ti 原子と誘電体膜構成原子が空間的に衝突する頻度を表し、誘電体膜の分子構造によって決定される。 m は Cu(Ti)合金膜中の Ti 組成減少の時間依存性を表していると考えられる。

第4章では、Cu(Ti)/SiO₂ 試料中に形成した Ti 基拡散バリア層の微細構造が、熱処理雰囲気中の酸素ガスによって変化し、バリア性が喪失することを実証した。また、そのバリア性喪失機構を解明し、従来の Ta/TaN バリアの場合と異なることを明らかにした。

第5章では、低誘電率化のため多数の微細空孔（ポア）を形成した Low-k 膜（ポーラス Low-k 膜）上での Ti 基拡散バリア層自己形成反応を検討し、反応に及ぼすポアの影響を明らかにした。ポーラス Low-k 膜を用いた試料ではポア無し Low-k 膜を用いた試料よりも Ti 基拡散バリア層自己形成反応の速度が速かった。ポーラス Low-k 膜はポアの存在により表面積が増大し、Ti との反応速度が増大したと考えられる。一方、反応に及ぼすポアシールの影響も調べた。ポアシ

ール無しポーラス Low-k 膜とポアシール有りポーラス Low-k 膜の比較実験では、熱処理後に界面に偏析した Ti 量はポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が多かった。これにより、ポアシール無しの試料よりもポアシール有りの試料の方が Cu(Ti)合金膜の結晶粒径が増大するとともに電気抵抗率が低減した。また、ポアシール有りの試料の方が Ti 基拡散バリア層は平坦だった。ポアシール有りポーラス Low-k 膜上への Ti 基拡散バリア層自己形成プロセスの適用が有望であることが示唆された。

第 6 章では、種々の拡散バリア層上に成膜した Cu 膜中の室温結晶粒成長と双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性の影響を定量的に調査した。Cu 薄膜中の{111}配向粒と{100}配向粒がある一定の割合で存在するときに粒成長速度が最大になり、最終的に得られた結晶粒径も最大になった。また Cu 結晶粒内の双晶密度は結晶粒径には依存せず、粒成長速度が速いほど双晶密度は増大していた。Cu 膜の配向性は成膜初期の核生成時にバリアの濡れ性によって決定し、濡れ性が良いほど{111}配向性が強く、濡れ性が悪いほど{100}配向粒の割合が増大した。結局、拡散バリア層の濡れ性が Cu 膜配向性を決定し、Cu 膜配向性が Cu 粒成長速度を決定し、Cu 粒成長速度が双晶密度を決定する。このように、Cu 配線の低抵抗化と信頼性向上のためのバリア選択指針を与えることができた。

補章 A – RBS 法について–

A.1 RBS 法による元素の同定および定量

A.1.1 RBS 法とは

RBS 法は図 A.1 に示すように加速器で発生させた高エネルギー（数 MeV）のイオンビームを試料に照射し後方散乱されたイオンのエネルギーを測定することにより試料表面付近の組成や構造を知る質量分析法である。本節では RBS 法の原理と本研究への適用について述べる[1]。

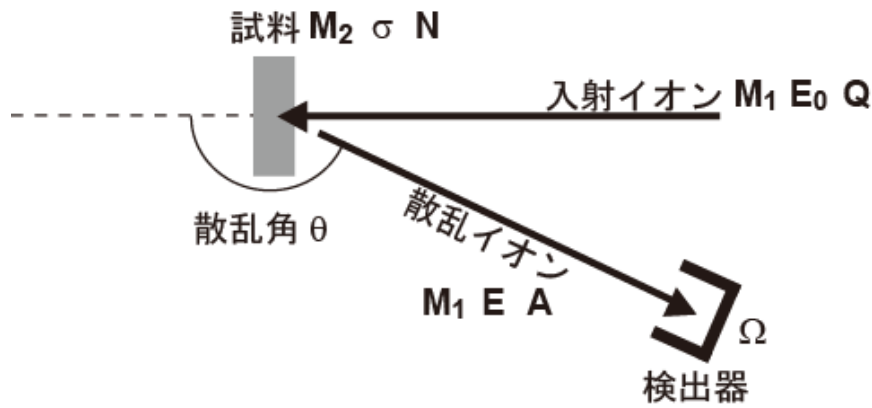


図 A.1 RBS 法の概要。

A.1.2 試料中の元素の同定

RBS 測定における粒子の衝突前後の力学的挙動の様子を図 A.2 に示す。試料に入射したイオンは大部分が試料を透過するが、一部が試料中の原子の原子核とクーロン相互作用を起こし、大きな角度で散乱される（ラザフォード散乱）。この散乱は弾性散乱と考えてよく、式 A.1～式 A.3 のように散乱の前後で運動エネルギーと運動量が保存される。ただし、入射イオンの原子核の質量を M_1 とし、入射イオンの衝突前の速度を v_0 、散乱後の速度を v_1 、散乱角を θ とする。試料中の原子（元素 X とする）の原子核の質量を M_2 、散乱後の速度を v_2 、散乱角を ϕ とする。

$$\frac{1}{2} M_1 v_0^2 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2 + \frac{1}{2} M_2 v_2^2 \quad (\text{A.1})$$

$$M_1 v_0 = M_1 v_1 \cos \theta + M_2 v_2 \cos \phi \quad (\text{A.2})$$

$$0 = M_1 v_1 \sin \theta + M_2 v_2 \sin \phi \quad (\text{A.3})$$

深さ方向の元素分布については A.1.3 で述べることとし、試料最表面での散乱のみを考えると、この保存則から式 A.4 および式 A.5 の関係が導かれる。

$$E_1 = KE_0 \quad (\text{A.4})$$

$$K = \left\{ \frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right\}^2 \quad (\text{A.5})$$

ただし、 $E_0 = \frac{1}{2} M_1 v_0^2$ かつ $E_1 = \frac{1}{2} M_1 v_1^2$ である。 K は運動学因子と呼ばれる。通常 RBS 測定で

は $M_2 \gg M_1$ なので、試料中の原子は衝突後も静止していると考えてよく、非破壊測定である。RBS 測定においては、入射イオンの種類、入射エネルギー、検出器の位置が既知である。つまり、 M_1 、 E_0 、 θ が既知なので、散乱後のエネルギー E_1 を測定することにより、 M_2 を求めることができ、試料中の（最表面の）原子の種類を知ることができる。試料最表面ではなく内部に存在する原子の場合には次項に述べるように阻止能によるエネルギー損失を考慮することによって原子の種類を特定することができる。

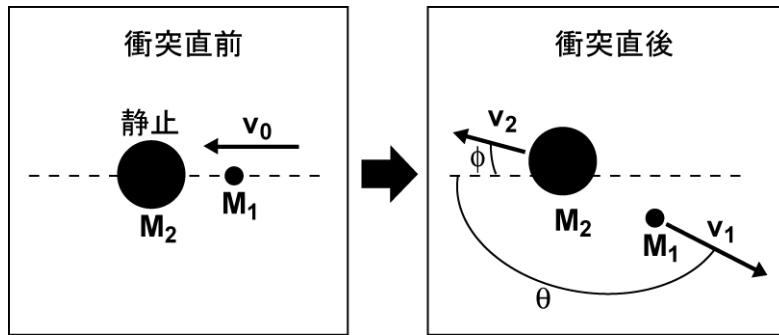


図 A.2 RBS における衝突前後の粒子の力学的挙動。

A.1.3 深さ方向の元素分布

次に深さ方向の元素分布解析について述べる。弾性散乱を受けずに試料内部まで侵入した入射イオンは、主に試料内部の電子との非弾性散乱によってそのエネルギーを失っていく。このとき非弾性散乱によって入射イオンの進行方向は変化せず、直進すると考えてよい。弾性散乱を受けずに試料表面から深さ x の位置まで侵入した入射イオンのエネルギーを $E(x)$ と表すこととする。入射イオンが試料内部で単位長さを進行する間に失うエネルギー量は阻止能と呼ばれ、

$\frac{dE(x)}{dx}$ で表わされる。試料内部に深さ l まで侵入した入射イオンが持つエネルギー E' は、

$$E' = E_0 - \int_0^l \frac{dE(x)}{dx} dx \quad (\text{A.6})$$

と表せる。膜厚が数百 nm 程度の薄膜の場合、阻止能は深さによらず一定であると近似してよく、また $E(x)$ の相対的な変化は小さいので、 $\frac{dE(x)}{dx} = \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{E_0}$ とすると良い近似が得られる。

つまり、

$$E' = E_0 - l \cdot \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{E_0} \quad (\text{A.7})$$

となる。深さ l で試料中の原子の原子核と衝突し、跳ね返ってくる時の経路についても同様の考え方ができる。衝突直後のエネルギー E'' は式 7.4 および式 A.7 より

$$E'' = KE' = K \left(E_0 - l \cdot \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{E_0} \right) \quad (\text{A.8})$$

であり、再び試料表面に到達して飛び出すときのエネルギー E は、

$$E = E'' - \frac{l}{|\cos\theta|} \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{KE_0} = KE_0 - l \left(K \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{KE_0} \right) \quad (\text{A.9})$$

となる。 $\frac{l}{|\cos\theta|}$ は試料中での跳ね返りの経路の長さである。このとき、跳ね返りの経路における

阻止能としては散乱イオンのエネルギーが KE_0 のときのものを使うとよい。よって、深さ l に対する RBS のエネルギースペクトル幅 ΔE は

$$\Delta E = E_1 - E = l \left(K \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{E_0} + \frac{1}{|\cos\theta|} \frac{dE(x)}{dx} \Big|_{KE_0} \right) \quad (\text{A.10})$$

となる。これにより、着目している原子の位置および膜厚を求めることができる。

A.1.4 定量

試料中に単位面積当たり N 個の原子（元素 X）が含まれているとする。試料から見た検出器の立体角を Ω とし、入射イオンの個数を Q とする。 Q 個の入射イオンのうち、ごく一部の入射イオンが散乱角 θ で散乱され、さらにその一部の A 個のイオンが検出器に到達する（図 A.1 参照）。この A は RBS スペクトル中で元素 X のピーク面積として測定できる。このとき A は N 、 Q 、 Ω を用いて、

$$A = \sigma N Q \Omega \quad (\text{A.11})$$

と表せる。ただし、 σ は元素 X の散乱断面積である。 σ は元素 X が入射イオンを散乱角 θ で散乱させる能力を表したもので、面積の次元を持つため断面積と呼ばれる。 σ は入射イオンが散乱される直前に持つエネルギー E' と散乱角 θ に依存し、SI 単位系で次のように表わされる。

$$\sigma(E', \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E'} \right)^2 \frac{4 \left\{ M_2 \cos\theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta} \right\}^2}{M_2 \sin^4 \theta \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}} \quad (\text{A.12})$$

ここで Z_1 と Z_2 はそれぞれ入射イオンと元素 X の原子番号であり、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率である。本実験で用いた試料は薄膜なので、 E' の代わりに E_0 を用いて $\sigma(E', \theta) = \sigma(E_0, \theta)$ と近似した。

A.1.5 本研究への適用

本研究ではタンデム型コッククロフト加速器で発生させた 2.00 MeV の $^4\text{He}^{2+}$ イオンビームを試料に対して垂直に照射した。照射量 Q は 3.12×10^{13} (10 μC) とした。散乱角 $\theta = 170^\circ$ で散乱された $^4\text{He}^{2+}$ イオンの持つエネルギーを半導体検出器(SSD)で測定した。試料から見た検出器の立体角 Ω は 3×10^{-3} (steradian) とした。検出された $^4\text{He}^{2+}$ の個数をマルチチャンネルアナライザー (MCA) を用いてエネルギー別にカウントし RBS スペクトルを得た。この RBS スペクトル中で、Ti 基拡散バリア層中の Ti 原子由来のピークにガウス分布関数をフィッティングし、そのガウス分布関数の係数 (ガウス分布関数の積分値と同義) を A と定義した。フィッティングの詳細は次節で述べる。この実験系では Ti の散乱断面積 σ は $6.28 \times 10^{-29} \text{ m}^2$ であり、 Q と Ω が既知なので、式 A.13 のように A の値から Ti の界面への偏析量 N を算出した。 N の値をアボガドロ数 N_A で除することによって界面に偏析した Ti の物質량 n を得た。

$$n = \frac{N}{N_A} = \frac{A}{N_A \sigma Q \Omega} = \frac{A}{3.54 \times 10^6} (\text{mol/m}^2) \quad (\text{A.13})$$

A.2 RBS スペクトルのフィッティング

A.2.1 フィッティングの方針

図 A.3 に本研究で得られた典型的な RBS スペクトルを示す (図 3.3 再掲)。この中で、①Ti 基拡散バリア層中の Ti 原子由来のピーク、②Cu(Ti)合金膜中の Cu 原子由来のピーク、および ③Cu(Ti)合金膜中の Ti 原子由来のピーク、の 3 つが近接している。そこで、これら 3 つのピークを分離して定量するため、RBS スペクトルをフィッティングすることとした。以下にその詳細を説明する。

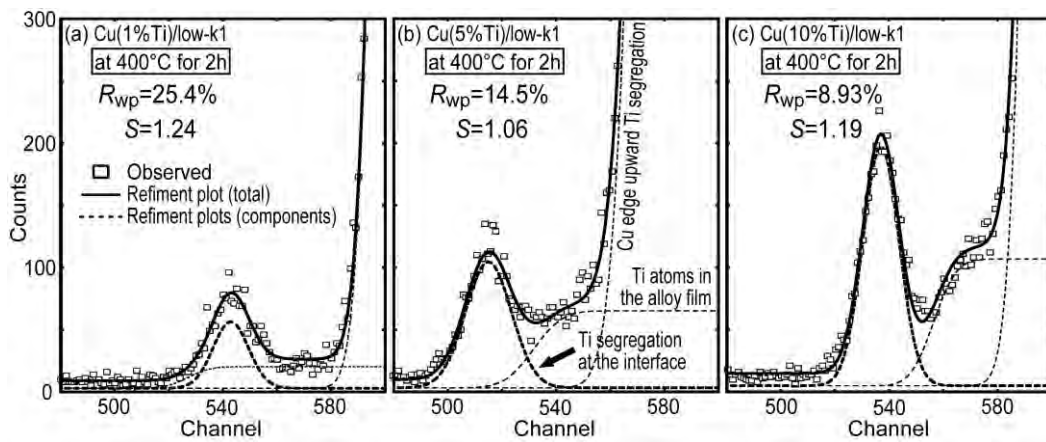


図 A.3 本研究で得られた典型的な RBS スペクトル (図 3.3 再掲)。

A.2.2 フィッティングの具体的方法

Ti 基拡散バリア層中の Ti 原子は Cu(Ti)合金膜と誘電体膜の界面に非常に薄く偏析しているとみなし、上記①のピークは ${}^4\text{He}^{2+}$ イオンビームのエネルギーの揺らぎや SSD のエネルギー分解能などを反映した離散型ガウス分布関数 $f(E_i)$ でフィッティングした。 E_i は RBS スペクトル中のチャンネル i に対応するエネルギーである。平均 E' (ピーク位置)、係数 A (A.1 で説明したピーク面積 A)、分散 δ^2 (ピーク幅に対応) をフィッティングパラメータとした。RBS 測定に用いた ${}^4\text{He}^{2+}$ イオンビームは量子力学的な遷移放射によるものではないため、ローレンツ分布を考慮する必要はない。一方、Cu(Ti)合金膜中の Cu 原子と Ti 原子は膜厚方向に均一に分布していると考え、上記②と③のピークはそれぞれ誤差関数を用いた関数 $g(E_i)$ と $h(E_i)$ でフィッティングし、それぞれ誤差関数の平均 E'' と E''' 、係数 B と C 、分散 δ^2 をフィッティングパラメータとした。分散 δ^2 は①と②と③の関数で共通とした。①と②と③の関数の和にバックグラウンド g_0 (定数) を加えたものをフィッティング関数 $I(E_i)$ とした。これらの関数を式 A.14 ~ 式 A.17 に示す。フ

フィッティング関数 $I_i(E_i)$ と測定値 $Y_i(E_i)$ の差の平方の和 $\sum_i (I_i(E_i) - Y_i(E_i))^2$ (残差平方和) が最

小となるようにフィッティングした (最小二乗法)。変化させたパラメータは E' 、 E'' 、 E''' 、 A 、 B 、 C 、 δ 、 ξ 、の合計 8 個である。フィッティングはマイクロソフト社の表計算ソフトのエクセルに付属しているソルバー機能を用いて実行した。残差平方和の変化率が直近 5 回の計算において連続で 10^{-4} を下回ったところでフィッティング完了とした。フィッティングの妥当性については次項で説明する。

$$f_i(E_i) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\delta^2}} \exp\left(-\frac{(E_i - E')^2}{2\delta^2}\right) \quad (\text{A.14})$$

$$g_i(E_i) = \begin{cases} B \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{E_i - E''}{\sqrt{2\delta^2}}\right) \right) & (E \geq E'') \\ B \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-(E_i - E'')}{\sqrt{2\delta^2}}\right) \right) & (E < E'') \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

$$h_i(E_i) = \begin{cases} C \left(1 + \operatorname{erf}\left(\frac{E_i - E'''}{\sqrt{2\delta^2}}\right) \right) & (E \geq E''') \\ C \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{-(E_i - E''')}{\sqrt{2\delta^2}}\right) \right) & (E < E''') \end{cases} \quad (\text{A.16})$$

$$I_i(E_i) = f_i(E_i) + g_i(E_i) + h_i(E_i) + \xi \quad (\text{A.17})$$

A.2.3 フィッティングの妥当性検証

A.2.2 の方法で最終的に得られたフィッティング関数 $I_i(E_i)$ が測定値 $Y_i(E_i)$ によく合っているかどうか検証するため、リートベルト解析に用いられる方法で $I_i(E_i)$ と $Y_i(E_i)$ の差異を統計的に評価した[2]。この方法では、フィッティング関数と測定値の差異を評価するために重み付き R 因子 (R_{wp}) および統計的に期待される R 因子 (R_0) を用いる。それらの表式は式 A.18 および式 A.19 のとおりである。

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum_i (w_i \cdot (I_i(E_i) - Y_i(E_i))^2)}{\sum_i (w_i \cdot (Y_i(E_i))^2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (A.18)$$

$$R_e = \left\{ \frac{o - j}{\sum_i (w_i \cdot (Y_i(E_i))^2)} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (A.19)$$

ただし、 $w_i = \frac{1}{Y_i(E_i)}$ であり、 $Y_i(E_i) = 0$ のときは $w_i = 0$ とする。 o は測定値の個数 (i の個数) であり、 j は独立したフィッティングパラメータの個数 (ここでは 8 個) である。 R_{wp} の分子は各チャンネル i における相対誤差の絶対値の総和を反映し、分母は測定値の総和を反映している。つまり R_{wp} は相対誤差を測定値で規格化したような値になっており、フィッティング関数 $I_i(E_i)$ が測定値 $Y_i(E_i)$ に合っているかどうかを相対誤差を用いて表していると考えることができる。しかしこれは測定値の大小によって変化してしまう。なぜなら、測定値が大きいほど相対誤差は小さくなり、測定値が小さいほど相対誤差は大きくなるからである。そこで、測定値の大小にかかわらずフィッティングの妥当性を評価するため、 R_e を併用して評価する。 R_e は統計的に期待される R_{wp} の値である。これらの因子を用い、式 A.20 のように S という値を定義してフィッティングを評価する。

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \quad (A.20)$$

S は統計的に期待される誤差 (R_e) に対する実際の誤差 (R_{wp}) の比を表しており、通常 1 より大きな値をとる。一般に、 S が 1.3 以下であればそのフィッティング関数は測定値によく一致しており、計算モデルが妥当であるとみなされる。逆に、 S が 1.3 より大きければ計算モデルの見直しが必要である。本研究では上記のような基準に従い S の値を用いてフィッティングの妥当性を評価した。

参考文献

- [1] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet : Backscattering Spectrometry, San Diego, Academic Press (1978) pp. 21 - pp. 35
- [2] R.A. Young, The Rietveld Method, New York, University Press (1993) pp. 22

補章 B – XRD 法について–

B.1 θ -2 θ スペクトルのフィッティング

B.1.1 フィッティングの方針

図B.1に第6章のXRD測定で得られたCu/SiO₂試料の典型的な θ -2 θ スペクトルにおける(222)_{Cu}ピークを示す。このピークはX線源から放射されたCu K α ₁およびCu K α ₂に由来する2つのピークの重なりにより構成されている。そこで、これら2つのピーク用い、リートベルト法を参考にして θ -2 θ スペクトルをフィッティングした。次項でその詳細を説明する。

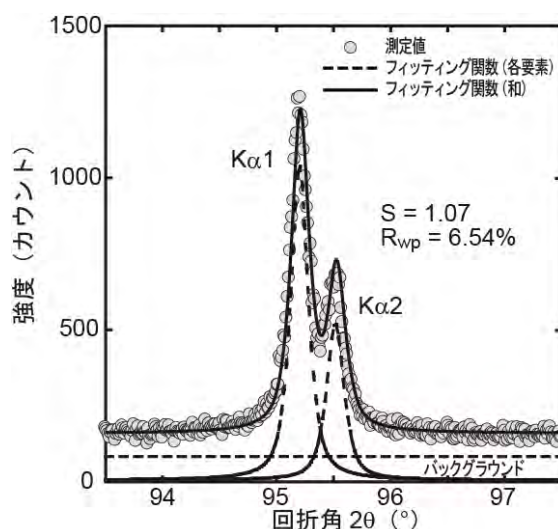


図 B.1 本研究で得られた Cu/SiO₂ 試料の典型的な θ -2 θ スペクトルにおける(222)_{Cu} ピーク。

B.1.2 フィッティング関数、フィッティング手順、妥当性検証

XRD 測定により得られたスペクトルは X 線のエネルギーの揺らぎに由来する広がりを持っている。これは装置の分解能や熱揺らぎに由来するものではなく量子力学的な効果に由来するものである。X 線源内のあるエネルギー準位に励起された電子は、ある時間（寿命）が経過したのち別のエネルギー準位に遷移する。この遷移は確率的現象であるため、寿命には分布が生じる。その寿命の分布に起因して X 線のエネルギーに分布が生じる。これは時間とエネルギーの量子力学的な不確定性関係に由来すると考えることができる。このような X 線のエネルギーの分布はローレンツ分布に従う。一方で、装置の分解能や熱揺らぎに由来するスペクトルの広がりもあり、これはガウス分布に従う。そのため XRD 測定により得られたスペクトルはロー

レンツ分布とガウス分布の両方に従う。統計学的には、ある2つの独立な確率変数 x_1 と x_2 がそれぞれ別の確率密度関数 μ_1 と μ_2 を持つとき、確率変数 x_1+x_2 の確率密度関数は μ_1 と μ_2 の合成積になる。ローレンツ分布関数とガウス分布関数の合成積はフォークト分布関数である。よってXRD測定により得られたスペクトルは変数を x として式B.1 と式B.2 で定義されるフォークト分布関数 $\mu(x)$ に従う[1, 2]。

$$\mu(x; \bar{x}, \Gamma_G, \Gamma_L) = \frac{2}{\Gamma_G} \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot L \left(\frac{2(\ln 2)^{\frac{1}{2}}(x - \bar{x})}{\Gamma_G}, \frac{(\ln 2)^{\frac{1}{2}} \Gamma_L}{\Gamma_G} \right) \quad (B.1)$$

$$L(x, y) = \left(\frac{y}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (B.2)$$

\bar{x} はピーク位置、 Γ_G と Γ_L はそれぞれガウス分布関数とローレンツ分布関数のみでスペクトルをフィッティングした場合の半値全幅に相当するパラメータである。また、積分値が1になるように規格化してある。このようにフォークト関数は複雑な積分関数であり、このままでは解析に用いるのは困難である。そこで実用的には擬フォークト関数が用いられる。これはローレンツ分布関数とガウス分布関数の重み付きの和として式B.3のように定義される。

$$\mu_p(x; \bar{x}, \Gamma_G, \Gamma_L, \eta) = \eta \frac{2\Gamma_L}{\pi(4(x - \bar{x})^2 + \Gamma_L^2)} + (1 - \eta) \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}\Gamma_G} \exp \left(-\frac{(2\sqrt{\ln 2})^2(x - \bar{x})^2}{\Gamma_G^2} \right) \quad (B.3)$$

ただし積分値が1になるよう規格化してある。 η は擬フォークト関数におけるローレンツ分布関数の寄与の割合を表し、 $0 \leq \eta \leq 1$ である。本研究では、 θ - 2θ スペクトルにおいて $\text{Cu K}\alpha_1$ および $\text{Cu K}\alpha_2$ に由来する2つのピークそれぞれに対し、式B.3を離散型にした $\mu_{\text{pi}}^{\text{K}\alpha_1}(x_i; x', \Gamma_G, \Gamma_L, \eta)$ と $\mu_{\text{pi}}^{\text{K}\alpha_2}(x_i; x'', \Gamma_G, \Gamma_L, \eta)$ を対応させ、式B.4の $I_i(x_i)$ を用いてフィッティングを行った。 x_i は回折角 2θ に対応する。 A 、 x' 、 x'' 、 Γ_G 、 Γ_L 、 η 、 ξ をフィッティングパラメータとした。 A はピーク面積、 x' と x'' はピーク位置、 ξ はバックグラウンドにそれぞれ対応する。 $\text{K}\alpha_1$ と $\text{K}\alpha_2$ の放射強度が2:1であるという量子力学的事実から、 $\mu_{\text{pi}}^{\text{K}\alpha_1}(x_i; x', \Gamma_G, \Gamma_L, \eta)$ と $\mu_{\text{pi}}^{\text{K}\alpha_2}(x_i; x'', \Gamma_G, \Gamma_L, \eta)$ の係数はそれぞれ A と $A/2$ とした。結局、求めるべきピーク面積は $3A/2$ となる。フィッティングおよびその妥当性検証の具体的方法はA.2で説明したRBS法の場合と同様である。

$$I_i(x_i) = A \mu_{\text{pi}}^{\text{K}\alpha_1}(x_i; x', \Gamma_G, \Gamma_L, \eta) + \frac{A}{2} \mu_{\text{pi}}^{\text{K}\alpha_2}(x_i; x'', \Gamma_G, \Gamma_L, \eta) + \xi \quad (B.4)$$

B.2 θ スキャン

B.2.1 θ スキャンを用いた薄膜の結晶配向性評価

XRD 測定における θ スキャンとは、X 線の検出器 (2θ 軸) を固定して試料 (θ 軸) のみを回転させるスキャン方法である。この方法により、薄膜中の結晶面が基板に対してどれだけ傾いているかを測定でき、その配向性を評価することができる。例えば図 6.7 では、 2θ は $(200)_{\text{Cu}}$ の面間隔に対応した回折角の 50.5° に固定してある。この条件で得た θ スキンスペクトルにおいて観察されるピークはすべて $(200)_{\text{Cu}}$ からの回折ピークである。もし基板に対して平行な $(200)_{\text{Cu}}$ が多数存在していれば (つまり $\{100\}$ 配向していれば)、図 6.7(c)のように $\theta = 25.25^\circ$ にピークが現れる。薄膜試料の場合、表面エネルギーの小さい低次の結晶面は基板に対して平行に配向することが多く、 θ スキャンではこのようなピークが観察されることが多い。このような場合には、 θ スキンのピーク幅を評価することにより、基板に対して平行に配向した結晶面の配向性を評価することができる。一方、 $\{100\}_{\text{Cu}}$ 以外の結晶面が基板に対して平行に配向している場合、図 6.7(a)や(b)のように $\theta = 25.25^\circ$ 以外にもピークが現れる。これは $(200)_{\text{Cu}}$ が基板に対して傾いていることによる。薄膜が面内配向していない場合は、これらのピークは $\theta = 25.25^\circ$ を対称軸として左右対称に現れる。これらのピーク位置の $\theta = 25.25^\circ$ からのずれは $(200)_{\text{Cu}}$ の基板に対する傾きに相当する。図 6.7(a)と(b)では $\theta = 9.45^\circ$ および $\theta = 41.05^\circ$ 付近にピークが現れた。これは $\theta = 25.25^\circ$ から 15.8° ずれており、 $(200)_{\text{Cu}}$ が基板に対して 15.8° 傾いていることを示している。 $(200)_{\text{Cu}}$ と 15.8° をなす結晶面は $\{511\}_{\text{Cu}}$ であり、これらの試料が $\{511\}$ 配向粒を多数含んでいることがわかる。

B.2.2 θ スキャンを用いたオフセット補正方法 (Si 基板の場合)

θ スキャンを用いて単結晶基板のスペクトルを測定することにより、XRD 装置への試料取り付けの際のオフセット (ゴニオメータの幾何学的ゼロ点位置からの試料のずれ) を補正することができる。本研究で用いた Si $\{100\}$ 単結晶基板を例にしてその方法を説明する。基板表面と $\{100\}_{\text{Si}}$ が完全に平行であると考え、 $\{100\}_{\text{Si}}$ をゴニオメータの幾何学的ゼロ点位置に合わせることを考える。Si はダイヤモンド構造であり、理論的に XRD で測定できる (消滅しない) 最も低次の $\{100\}_{\text{Si}}$ は $(400)_{\text{Si}}$ であるが、単結晶 Si 基板の $(400)_{\text{Si}}$ を測定するとピーク強度が強すぎて X 線検出器が壊れてしまうため、本実験では $(200)_{\text{Si}}$ の禁制反射を用いた。もし $(200)_{\text{Si}}$ の正確な面間隔が既知であるなら、それに対応する回折角 (ψ とする) に 2θ を固定し、 θ スキャンすればよい。このとき $(400)_{\text{Si}}$ の高次の反射を測定してしまわないように θ のスキャン範囲に注意を要する。こうして得られた θ スキンスペクトルの $(200)_{\text{Si}}$ ピーク位置 (ω とする) は、理想的には $(200)_{\text{Si}}$ の

回折角のちょうど半分的位置 ($\psi/2$) になっているはずであるが、実際はそうはならない。これは試料の取り付けの時点でオフセットが $\omega - \psi/2$ だけ存在するためである。これを補正するには、 θ のゼロ点を初めから θ を $\omega - \psi/2$ だけずらしてオフセットをなくしておけばよい。このようにすれば、試料のオフセット補正が行えると同時に、 θ および 2θ の絶対値もキャリブレーションすることができる。実験に使用する Si 基板の $(200)_{\text{Si}}$ の正確な面間隔がわからない場合でも、 θ - 2θ スキャンにより $(200)_{\text{Si}}$ の回折角を調べておき、基板表面と $\{100\}_{\text{Si}}$ が完全に平行であると考えれば、 θ および 2θ の絶対値のキャリブレーションはできないが、試料のオフセット補正は行うことができる。本実験では θ - 2θ スキャンにより $(200)_{\text{Si}}$ の回折角を $2\theta = \psi = 32.992^\circ$ と求めておき、試料のオフセット補正を行った。 $\omega - \psi/2$ は最大で 0.3° 程度であった。

B.2.3 Cu/sapphire 試料のオフセット補正方法

第6章で用いた Cu/sapphire 試料についても、サファイヤ基板の (2240) を用いて上記の方法により試料のオフセット補正を試みたが、この方法では α の値に十分な再現性が得られなかった。これはサファイヤ基板上の $\{100\}_{\text{Cu}}$ と $\{111\}_{\text{Cu}}$ が基板表面に非常に強く配向しており、少しでもオフセットが存在していると θ - 2θ スキャンのピーク強度が大きく変化してしまうためと考えられる。そこで Cu/sapphire 試料については次のような方法でオフセットを補正し θ - 2θ スキャンを行った。6.3で示したように Cu/sapphire 試料では Cu 膜配向性変化が非常に速く、それを観察するためには、成膜直後に精密にオフセットを補正する時間がない。そこで Cu/sapphire 試料については、成膜直後の試料を XRD 装置に取り付け、まずオフセットを補正せずにそのまま θ - 2θ スキャンを行った。このとき、試料を XRD 装置から取り外さずに α の変化が収束するまで数日間連続で θ - 2θ スキャンを行った。つまり、この間の試料のオフセットはすべて同じである。しかし、このようにして測定した $(200)_{\text{Cu}}$ と $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク強度および α は、試料のオフセットの影響を受けているため正確ではないと考えられる。そこで、上記の θ - 2θ スキャン終了後に次のような測定を行った。すなわち、 θ のゼロ点を変化させて θ - 2θ スキャンを行い、わざとオフセットをつけることで、 $(200)_{\text{Cu}}$ と $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積のオフセット依存性を調べた。 θ のゼロ点のずれは -1.0° から $+1.0^\circ$ まで 0.1° 間隔で変化させ、各々の条件で θ - 2θ スキャンを行った。このようにして測定した $(200)_{\text{Cu}}$ と $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積および α をそれぞれ図 B.2(a)および(b)に示す。 θ のずれが変化しても $(200)_{\text{Cu}}$ ピーク面積はあまり変化しなかったのに対し、 θ のずれの絶対値が大きくなるほど $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積は大きく減少した。また、 $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積の減少にともなって α は増大した。この結果から、当初 Cu/sapphire 試料についての α の値に十分な再現性が得られなかつ

たのは、 θ -2 θ スキャン時の試料のオフセットが測定ごとにわずかに変化し、見かけの $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積が真の値よりも小さくなり、 α が見かけ上大きくなったためと考えられる。そこでこれらの図における $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積の最大値および α の最小値を Cu/sapphire 試料の Cu 粒成長飽和後の $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積および α の飽和値 ($\alpha = 0.85$) として採用した。オフセットを補正せずにそのまま θ -2 θ スキャンを行って得た α の値は、飽和値が 0.85 となるように比例計算して補正した。

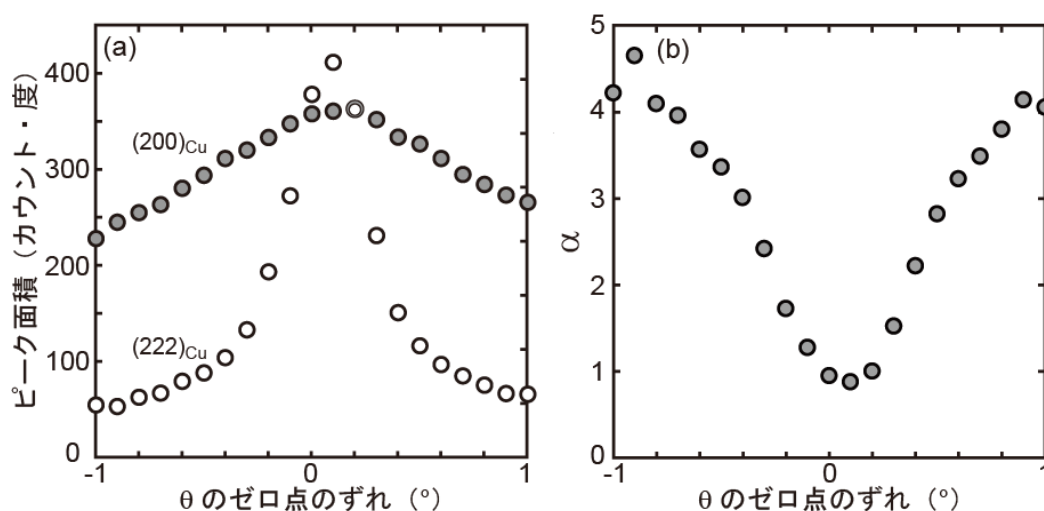


図 B.2 Cu/sapphire 試料における(a) $(200)_{\text{Cu}}$ と $(222)_{\text{Cu}}$ ピーク面積および α のオフセット依存性、(b) α のオフセット依存性。

参考文献

- [1] T. Ida, M. Ando, H. Toraya, J. Applied Crystallography, 33, 1311 (2000)
- [2] 井田隆, セラミックス基盤工学研究センター年報, 6, 1 (2006)

補章 C – 核生成速度の計算について–

C.1 核生成・成長モデル

C.1.1 薄膜の形成過程

蒸発源またはスパッタリングターゲットから飛び出して基板上に飛来した原子は、連続膜を形成するまでに次のような数段の過程を経る。まず飛来した原子は自身が有している運動エネルギーや熱エネルギーを基板表面近傍に与えながら動き回り、基板上に付着する。これは吸着現象と呼ばれる。しかし、原子のエネルギーが十分大きいときは、原子は再び基板から飛び出すため、正味の吸着確率は必ずしも 100 % ではない。吸着原子は基板上を動き回りながら他の原子と対を作っていく、原子集団を形成し、基板表面の捕獲されやすい場所（捕獲中心）で核を形成する。これが核生成であり、次項以降で説明する[1]。さらにこれらの核は次々と飛来する原子や、隣の核の一部または全部と合体し成長する。これは膜成長過程と呼ばれる。これらの過程を経て、基板上に連続膜が形成される。

C.1.2 核の臨界サイズ・臨界自由エネルギー変化

一般に、超微細な核は成長しにくく、ある臨界の大きさになると成長しやすくなる。これを定量的に説明するために、図 C.1 のような基板上の核生成における自由エネルギーを考える。核は半径 r の球の一部と仮定している。この核生成による自由エネルギー変化 ΔG は式 C.1 で表される。

$$\Delta G = \frac{\pi r^3}{3} (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) \Delta G_v + 2\pi r^2 (1 - \cos \phi) \gamma_v + \pi r^2 (\sin^2 \phi) \gamma_{sv} + \pi r^2 (\sin^2 \phi) \gamma_s \quad (C.1)$$

ϕ は接触角、 ΔG_v は単位体積あたりの自由エネルギー変化（負の値）、 γ_v は核の表面エネルギー、 γ_{sv} は核と基板の界面エネルギー、 γ_s は基板の表面エネルギーである。また、この核が基板表面に安定に存在する条件として、力のつりあいの式、

$$\gamma_s = \gamma_{sv} + \gamma_v \cos \phi \quad (C.2)$$

が成立する。式 C.1 と式 C.2 から次の式 C.3 が導かれる。

$$\Delta G = \pi (2 - 3 \cos \phi + \cos^3 \phi) \left(\gamma_v r^2 + \frac{1}{3} \Delta G_v r^3 \right) \quad (C.3)$$

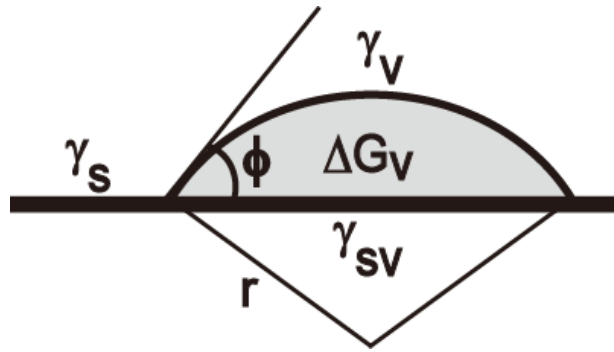
ΔG は $r=r^*$ で最大値をとる。この r^* は臨界半径と呼ばれる。 r が r^* より小さいときは r の増大と

ともに ΔG は増大するため、核は自然には成長しない。しかし r が r^* より大きくなると r の増大とともに ΔG は減少するため、核は飛来原子を取り込んで成長する。臨界半径 r^* は式C.4により求められ、式C.5で表される。このときの ΔG の極大値（臨界自由エネルギー変化 ΔG^* ）は式C.5を式C.3に代入することで式C.6のように表される。

$$\left. \frac{d\Delta G}{dr} \right|_{r=r^*} = 0 \quad (\text{C.4})$$

$$r^* = -\frac{2\gamma_v}{\Delta G_v} \quad (\text{C.5})$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} \left(2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi \right) \left(\frac{\gamma_v^3}{\Delta G_v^2} \right) \quad (\text{C.6})$$



図C.1 基板上に形成された核の模式図。

C.1.3 核生成速度

ΔG^* は基板上の臨界サイズの核（臨界核）の熱平衡密度 n^* と強い関連があり、温度 T における n^* は

$$n^* = n_s \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (\text{C.7})$$

と表される。 n_s は基板上の単位面積あたりの核生成サイトの個数、 k はボルツマン定数である。臨界核は成長も収縮もしないと考えられるが、臨界核に原子が1個取り込まれることにより成長を開始する。そのため薄膜の形成過程における核生成速度 \dot{N} は臨界核に原子が1個取り込まれる頻度として定義され、次の式C.8～式C.12で表される。

$$\dot{N} = n^* A^* J \quad (\text{C.8})$$

$$A^* = 2\pi r^* a_0 \sin\phi \quad (\text{C.9})$$

$$J = n_A v \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (\text{C.10})$$

$$n_A = \frac{\tau_s P N_A}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (\text{C.11})$$

$$\tau_s = \frac{1}{v} \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right) \quad (\text{C.12})$$

ただし、 a_0 は原子の直径、 v は基板上での原子のジャンプ頻度（振動数）、 E_s は吸着原子の基板表面での拡散の活性化エネルギー、 P は成膜時の真空度（圧力）、 N_A はアボガドロ数、 M は原子の質量、 R は気体定数、 E_{des} は吸着原子が基板から脱離するときの活性化エネルギーである。 A^* は臨界核が基板上の原子を取り込む帯状の部分の面積、 J は臨界核に取り込まれる原子の拡散流束、 n_A は単位面積あたりの基板に飛来する原子の個数、 τ_s は原子が基板上に吸着してから脱離するまでの平均時間（平均吸着時間）をそれぞれ表す。これらをすべてまとめると核生成速度 \dot{N} は式 C.13 のようになる。

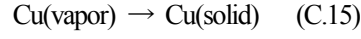
$$\dot{N} = 2\pi \left(-\frac{2\gamma_V}{\Delta G_V} \right) a_0 \sin \phi \frac{P N_A}{\sqrt{2\pi M R T}} n_s \exp \left(\frac{E_{\text{des}} - E_s - \frac{4\pi}{3} (2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi) \left(\frac{\gamma_V^3}{\Delta G_V^2} \right)}{kT} \right) \quad (\text{C.13})$$

第 6 章で考察した接触角 ϕ における Cu の {111} 配向粒および {100} 配向粒の核生成速度 $\dot{N}_{(100)}$ および $\dot{N}_{(111)}$ は、それぞれ式 C.13 に $\gamma_{V(111)}$ と $\gamma_{V(100)}$ を代入することで得た。このとき ΔG_V は両者で共通とした。Cu の {111} 配向粒と {100} 配向粒の核生成速度の比は式 C.14 で与えられる。

$$\frac{\dot{N}_{(111)}}{\dot{N}_{(100)}} = \left(\frac{\gamma_{V(111)}}{\gamma_{V(100)}} \right) \exp \left(\frac{-\frac{4\pi}{3} (2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi) \left(\frac{\gamma_{V(111)}^3 - \gamma_{V(100)}^3}{\Delta G_V^2} \right)}{kT} \right) \quad (\text{C.14})$$

C.2 単位体積あたりの Cu の自由エネルギー変化 ΔG_v

式 C.14 に代入するべき Cu の ΔG_v の具体的な値について述べる。 ΔG_v は気相の Cu が固相の Cu に変態するときの



についての自由エネルギー変化と考える。すると、 ΔG_v は式 C.16 のようになる。ただし a は活量を表し、上付きの 0 は平衡状態を表す。 $P_{\text{Cu(solid)}}$ は固相 Cu の平衡蒸気圧、 $P_{\text{Cu(vapor)}}$ は成膜中の気相 Cu の分圧 (平衡蒸気圧よりは高い)、 Ω は Cu の原子体積である。 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $\Omega = 1.18 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ である。 $P_{\text{Cu(solid)}}$ と $P_{\text{Cu(vapor)}}$ は明らかではないが、 $10^{-30} \text{ Pa} < P_{\text{Cu(solid)}} < 10^{-10} \text{ Pa}$ 、

$10^{-7} \text{ Pa} < P_{\text{Cu(vapor)}} < 1 \text{ Pa}$ 程度の範囲の値を取ったとしても、 $-30 < \ln \left(\frac{P_{\text{Cu(solid)}}}{P_{\text{Cu(vapor)}}} \right) < -3$ の範囲で

あると考えられる。これらを代入すると ΔG_v は

$$-1 \times 10^{10} \text{ J/m}^3 < \Delta G_v < -1 \times 10^9 \text{ J/m}^3$$

程度と見積もることができる。

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= \Delta G_v^0 + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cu(solid)}}}{a_{\text{Cu(vapor)}}} \right) \\ &= -RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cu(solid)}}^0}{a_{\text{Cu(vapor)}}^0} \right) + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cu(solid)}}}{a_{\text{Cu(vapor)}}} \right) \\ &= RT \ln \left(\frac{a_{\text{Cu(solid)}} / a_{\text{Cu(solid)}}^0}{a_{\text{Cu(vapor)}} / a_{\text{Cu(vapor)}}^0} \right) \quad (\text{C.16}) \\ &= RT \ln \left(\frac{P_{\text{Cu(solid)}}}{P_{\text{Cu(vapor)}}} \right) \quad (\text{J/mol}) \\ &= \frac{kT}{\Omega} \ln \left(\frac{P_{\text{Cu(solid)}}}{P_{\text{Cu(vapor)}}} \right) \quad (\text{J/m}^3) \end{aligned}$$

参考文献

- [1] M. Ohring: The materials science of thin films, San Diego, Academic Press (1992)

発表論文一覧

本研究に関する発表論文

第2章 Ti基拡散バリア層自己形成法の実証および微細構造の解析

- [1] K. Kohama, K. Ito, S. Tsukimoto, K. Maekawa, K. Mori, M. Murakami, Characterization of Self-Formed Ti-Rich Interface Layers in Cu(Ti)/Low-k Samples, J. Electron. Mat., The Minerals Metals Materials Society, 37, pp1148-1157 (2008)
- [2] K. Kohama, K. Ito, Y. Sonobayashi, K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai, M. Murakami, Structure Analyses of Ti-Based Self-Formed Barrier Layers, Jpn. J. Appl. Phys., The Japan Society of Applied Physics, 50, 04DB03 (2011)

第3章 Ti基拡散バリア層自己形成機構の解明

- [3] K. Kohama, K. Ito, S. Tsukimoto, K. Maekawa, K. Mori, M. Murakami, Effects of Substrate Materials on Self-Formation Kinetics of Ti-Rich Barrier Layers in Cu(1at.%Ti) Samples, Mat. Trans, The Japan Institute of Metals, 49, pp1987-1993 (2008)
- [4] K. Kohama, K. Ito, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai, M. Murakami, Rutherford Backscattering Spectrometry Analysis of Self-Formed Ti-Rich Interface Layer Growth in Cu(Ti)/Low-k Samples, J. Electron. Mat., The Minerals Metals Materials Society, 38, pp1913-1920 (2009)

第4章 Ti基拡散バリア層のバリア性喪失機構の解明

- [5] K. Ito, K. Kohama, K. Hamasaka, Y. Sonobayashi, N. Sasaki, Y. Shirai, M. Murakami, Oxygen-Induced Barrier Failure in Ti-Based Self-Formed and Ta/TaN Barriers for Cu Interconnects, Jpn. J. Appl. Phys., The Japan Society of Applied Physics (submitted)

第5章 ポーラス Low-k 膜上での Ti基拡散バリア層自己形成反応

- [6] K. Kohama, K. Ito, Y. Sonobayashi, T. Tanaka, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai, M. Murakami, Effects of Pore Sealing on Self-Formation of Ti-Rich Barrier Layers in Cu(Ti)/Porous-Low-k Samples, Jpn. J. Appl. Phys., The Japan Society of Applied Physics, 49, 04DB09 (2010)

- [7] K. Ito, K. Kohama, T. Tanaka, K. Mori, K. Maekawa, Y. Shirai, M. Murakami, Ti-Rich Barrier Layer Self-Formed on Porous-Low-k Layers Using Cu(1 at.%Ti) Alloy Films, J. Electron. Mat., The Minerals Metals Materials Society, 39, pp1326-1333 (2010)

第6章 Cu 膜中の室温結晶粒成長と双晶形成に及ぼす Cu 膜配向性と拡散バリア層の影響

- [8] K. Kohama, K. Ito, T. Matsumoto, Y. Shirai, M. Murakami, Role of Cu Film Texture in Grain Growth Correlated to Twin Boundary Formation, Acta Mater., Elsevier, 60, pp588-595 (2012)

その他の発表論文

- [9] K. Ito, T. Onishi, H. Takeda, K. Kohama, S. Tsukimoto, M. Konno, Y. Suzuki, M. Murakami, Simultaneous Formation of Ni/Al Ohmic Contacts to Both n- and p-Type 4H-SiC, J. Electron. Mater., The Minerals Metals Materials Society, 37, pp1674-1680 (2008).
- [10] K. Ohmori, K. Mori, K. Maekawa, K. Kohama, K. Ito, T. Ohnishi, M. Mizuno, K. Asai, M. Murakami, H. Miyatake, Performance of Cu Dual-Damascene Interconnects Using a Thin Ti-Based Self-Formed Barrier Layer for 28-nm Node and Beyond, Jpn. J. Appl. Phys., The Japan Society of Applied Physics, 49, 05FD01 (2010)
- [11] S. Uehara, K. Ito, K. Kohama, T. Ohnishi, Y. Shirai, M. Murakami, Resistivity Reduction and Adhesion Increase Induced by Surface and Interface Segregation of Ti Atoms in Cu(Ti) Alloy Films on Glass Substrates, Mat. Trans., 51, pp1627-1632 (2010)
- [12] S. Uehara, K. Ito, K. Kohama, T. Ohnishi, Y. Shirai, M. Murakami, Growth of Ti-Based Interface Layer in Cu(Ti)/Glass Sample, Mat. Trans., The Japan Institute of Metals, 52, pp491-497 (2011)

謝辞

本研究を進めるにあたり終始的確にご指導くださった京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 白井泰治教授に心から感謝いたします。伊藤和博准教授には直接ご指導いただくとともに、研究者としての考え方や日常生活での悩みまで相談に乗っていただきました。ありがとうございました。井上耕治講師、杉田一樹助教、には有益な御意見、御教示を賜りました。感謝します。また、研究活動を支えてくださった筈井美紀秘書に感謝します。そして、4 回生での卒業研究から現在に至るまでこの研究を行う機会を与えてくださった村上正紀先生（現：立命館副総長）に感謝します。

誘電体膜付き Si ウエハーや貴重なデータを提供してくださったルネサスエレクトロニクス株式会社のみなさま、特に直接ディスカッション等させていただいた前川和義氏、森健壹氏、大森和幸氏に感謝します。また、伊藤秋男教授、高木郁二教授、土田秀次准教授、間嶋拓也助教をはじめとして、長年にわたり RBS 装置を使用させてくださり指導してくださった京都大学工学研究科附属量子理工学教育研究センターならびに放射実験室のみなさまに感謝します。快く XPS 装置を使用させてくださった京都大学工学研究科材料工学専攻 杉村博之教授、ならびに XPS 測定を行ってくださった材料工学教育支援室の藺林豊氏に感謝します。誘電体膜の組成分析などにご協力くださった株式会社神戸製鋼所の大西隆博士（現：神鋼リサーチ株式会社）に感謝します。

博士後期課程での研究を行うにあたり日本学術振興会特別研究員制度および科学研究費補助金（特別研究員奨励費）による支援をいただきました。ここに謝意を表します。

研究室を楽しい雰囲気運営してくれた村上研究室、白井研究室の先輩・後輩のみなさまに感謝します。

最後に、私の学生生活を応援してくれた家族に感謝します。

これまで協力し支えてくださったすべての皆様のおかげで本研究を進めることができました。重ねて感謝の意を表します。ありがとうございました。

